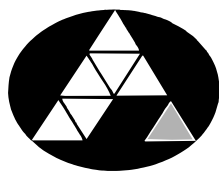


POHJOIS-KARJALAN AMMATTIKORKEAKOULU
Muovitekniikan koulutusohjelma

Teemu Kettunen

**NUKLEOINTILISÄÄINEIDEN VAIKUTUS PAALAUVERKON
OMINAISUUKSIIN JA TUOTANTOPROSESSIIN**

Opinnäytetyö
Toukokuu 2012



POHJOIS-KARJALAN
AMMATTIKORKEAKOULU

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2012
Muovitekniikan koulutusohjelma

Karjalankatu 3
80200 JOENSUU
p. (013) 2606800 p. (013) 260 6906

Tekijä
Teemu Kettunen

Nimeke
Nukleointilisäaineiden vaikutus paalausverkon ominaisuuksiin ja tuotantoprosessiin

Toimeksiantaja
PIIPPO OY

Tiivistelmä

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia nukleointilisäaineiden vaikutusta polyeteenistä sekä polypropeenista valmistetun paalausverkon ominaisuuksiin sekä tuotantoprosessiin. Nukleointiaineet ovat nanopartikkelin kokoisia lisäaineita, jotka vaikuttavat muovimateriaalin kiteytymiseen nopeuttamalla kiteytymistä, kasvattamalla kiteisyysastetta ja pienentämällä kiteitten keskimääräistä kokoa. Näillä muutoksilla muovimateriaalin kiteytymisessä haetaan tuotteelle parempaa lujuutta, jäykkyyttä, pienempää jälkikuitistumaa, parempaa saumautuvuutta sekä nopeampaa tuotantoprosessia.


Opinnäytetyössä vertailtiin kolmea eri nukleointilisäainetta normaalilla seoksella valmistettuun verkkoon. Nukleointiaineiden vaikutuksia havainnointiin puhallusekstruusiolla ja paalausverkkokoneella suoritetuissa koeajoissa, joissa seurattiin mm. muutoksia tuottavuuteen. Nukleointiaineiden vaikutusta lopputuotteeseen tutkittiin vetotesteillä, joilla mitattiin suoralujuutta ja jäykkyyttä sekä DSC-analyysillä, jolla mitattiin materiaalien sulamislämpötilaa ja kiteisyysastetta.

Koeajoissa nukleointiaineiden vaikutus materiaaliin oli nähtävissä mm. ekstruusion kapasiteetin kasvuna ja kalvon kirkastumisena. Lopputuotteella suoritetuissa testeissä nukleointiaineilla ei kuitenkaan saavutettu merkittäviä eroja normaaliin verkkoon verrattuna.

Kieli
suomi

Sivuja 50
Liitteet 2
Liitesivumäärä 3

Asiasanat
Nukleointilisäaineet, ydintäjät, kiteytyminen, DSC, paalausverkko

 <p>NORTH KARELIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES</p>	<p>THESIS May 2012 Degree Programme in Plastics Engineering Karjalankatu 80200 JOENSUU FINLAND p. (013) 2606800 p. (013) 260 6906</p>
<p>Author Teemu Kettunen</p>	
<p>Title Effects of Nucleating Agents on the Properties and Production Process of Baler Net Wraps</p> <p>Commissioned by PIIPPO OY</p>	
<p>Abstract</p> <p>The purpose of this thesis was to study the effects to properties and production process of nucleating agents to baler net wrap made of polypropylene and polyethylene. Nucleating agents are nanosize plastic additives, which affect the material's crystallization by speeding it, growing degree of crystallinity and decreasing average size of crystals. By these changes in plastic materials crystallization are tried to get improving in products strength, rigidity, smaller after shrinkage, better welding and faster production process.</p> <p>In this thesis three different kinds nucleating agents were compared against Piippo's standard baler net. Effects of nucleating agents were observed in test runs performed with blown extrusion and bale net wrap machine, where for example changes in productivity were followed. The effects of the nucleating agents on the final product were tested with a tensile test, where strength and rigidity were measured as well as DSC-analysis, where material's melting temperature and degree of crystallinity were measured.</p> <p>In the test runs the effects of nucleating agents were seen in extrusion capacity growth and in brightening of the film. Still nucleating agents didn't show any improving in the tests performed on the final product when compared to standard bale net wrap.</p>	
<p>Language Finnish</p>	<p>Pages 50 Appendices 2 Pages of Appendices 3</p>
<p>Keywords</p> <p>Nucleating agents, crystallization, DSC, bale net wrap</p>	

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

1	Johdanto	5
1.1	Yrityksen esittely	5
1.2	Tutkimuskohde ja lähtökohdat.....	5
1.3	Tavoitteet	7
2	Paalauslanka tutkimuskohteena	8
3	Nukleoinnin vaikutus PE:n ja PP:n kiteytymiseen	10
3.1	Polyeteeni ja polypropeeni	10
3.2	PE:n ja PP:n kiteytyminen	10
3.3	Nukleointiaineet.....	11
3.3.1	DSC-analyysi.....	12
3.3.2	Nukleointiaineet PP:ssä ja PE-HD:ssä	14
4	Testattavat raaka-aineseokset.....	16
4.1	Testattavat nukleointiaineet	16
4.2	Paalausverkossa käytettävät materiaalit	17
5	Paalausverkon valmistus	19
5.1	Käytettävät koneet	19
5.2	Verkon valmistus.....	19
6	Koeajojen suunnittelu sekä testit	21
6.1	Koeajot puhalluskalvolinjalla	22
6.2	Koeajot paalausverkkolinjalla	23
6.3	Testit	24
6.3.1	Vetolujuus sekä metripaino.....	25
6.3.2	Venytetyn teipin jäykkyys.....	25
6.3.3	DSC-analyysi.....	27
7	Tulokset sekä koeajojen havainnot.....	29
7.1	Koeajojen havainnot.....	29
7.1.1	Kalvonvalmistuksen havainnot.....	29
7.1.2	Verkonvalmistuksen havainnot	31
7.2	Suoralujuus sekä venymä	33
7.3	Muut testit.....	35
7.3.1	Poikkipinta-alat ja jäykkyydet.....	36
7.3.2	DSC-analyysi.....	41
8	Johtopäätökset	46
8.1	Keskeiset tulokset	46
8.2	Tulosten luotettavuus	47
8.3	Uudet tutkimuskohteet	47
8.4	Työn merkittävyys ja hyöty	48
8.5	Oma oppiminen.....	48
	Lähteet.....	50
	Liitteet	

1 Johdanto

1.1 Yrityksen esittely

Piippo Oy on Outokummussa sijaitseva maatalouden käyttämiä paalauslankoja ja -verkkoja, köysituotteita ja kaapelifillereitä sekä armeerauslankoja tuottava yritys. Se on perustettu vuonna 1942 Lempäälässä, ja Outokummun tehdas aloitti vuonna 1973 köysi- ja lankatuotannolla. Paalausverkot otettiin mukaan liiketoimintaan vuonna 1996 ja niiden tuotanto aloitettiin 2001. Paalausverkko-tuotantoa on laajennettu vuosina 2002, 2003, 2005 ja 2010. Vuonna 2003 Ry-mättylän tuotanto siirrettiin Outokumpuun.

Piippo Oy työllistää noin 100 henkilöä. Tärkein tuoteryhmä Piipolla ovat maatalouden tarpeisiin menevät paalauslangat ja -verkot, mutta kuluttajille Piippo Oy on tunnetumpi köysituotteistaan. Piippo Oy:n tuotannosta noin 60 % menee vientiin ja se kuuluu maailmaan johtaviin paalausverkkojen ja -lankojen valmistajiin.

Raaka-aineina Piippo Oy:llä tuotannossa käytetään pääasiassa muoveista polypropeenä ja polyeteeniä. Köysiä valmistetaan myös jonkin verran luonnon-tuotteista, kuten hampusta ja manillasta. (Piippo 2011, soveltaen)

1.2 Tutkimuskohde ja lähtökohdat

Piippo Oy:llä haettiin lisälujuutta polypropeenista tasokalvolla valmistettuun paalauslankaan. Tässä projektissa Valtion tekninen tutkimuslaitos (VTT) oli mukana suorittaen selonteon mahdollisista lujuutta parantavista lisäaineista sekä prosessin muutoksista, sekä valmistaen testattavista lisäaineista masterbatchit. VTT myös suoritti testatuille paalauslangoille lisäainemäärittelyn ja oli teknisenä tukena koeajoissa.

Koetulosten vuoksi kolmea lisäainetta päätettiin kokeilla myös paalausverkossa. Koska VTT:n ja Piipon alkuperäinen tutkimussopimus kattoi vain paalauslangan, paalausverkon osalta tutkimus tehtiin opinnäytetyönä.

Paalausverkko valmistetaan siihen suunnitelluilla koneilla puhalluskalvosta leikkaamalla se säikeiksi ja kutomalla säikeet verkoiksi, josta ne kelataan rullille. Paalausverkon pääraaka-aineena käytetään korkeatiheyksistä polyeteeniä (PE-HD), johon sekoitetaan polypropeenä (PP) sekä muita lisäaineita (UV-stabilisaattorit ym.). Koeajoissa testattavat lisäaineet lisättiin masterbatcheina, joissa kantoaineena oli polypropeeni.

Paalausverkkoa käytetään maataloudessa pääasiassa korsirehupyöröpaalien sitomiseen. Paalatut rehupaalit helpottavat niiden säilömistä sekä kuljettamista. Paalaus suoritetaan siihen suunnitellulla paalaimella, joka kerää rehun pellolta kammioon, jossa rehu pakkautuu paalin muotoon. Kun paali on täysi, paalain sitoo sen tiiviiksi pyörittämällä paalia ja syöttämällä päälle muutaman kierroksen paalausverkkoa. Kuvassa yksi on pyöröpaali sekä pakkauksessaan oleva Piipon paalausverkko.



Kuva 1. Pyöröpaali sekä pakkauksessaan oleva paalausverkko (Piippo 2011)

1.3 Tavoitteet

Paalauslangan kohdalla tärkeimpänä tavoitteena Piipolla koettiin langan lujuuden parantuminen. Paalausverkossa tuotteen ominaisuuksista pyrittiin parantamaan lujuutta, jäykkyyttä sekä pienentämään kutistumaa. Valmistusprosessiin haettiin parannusta kalvon saumautuvuudessa ja koneiden tuottavuudessa. Ominaisuuksista tärkeimmiksi nähtiin lujuuden ja jäykkyyden lisääminen.

Lujuuden ja jäykkyyden parantumiset sekä kutistuman pienentyminen toisivat paalausverkossa eniten hyötyä loppukäyttäjille. Lujempi verkko pitäisi paremmin paalin koossa ja kestäisi ratkeamatta kovempaa käsittelyä pelloilta aina tuotantorakennukseen saakka. Jos lujuutta saataisiin lisättyä merkittävästi, olisi myös mahdollista tehdä verkon valmistukseen käytettävä kalvo ohuemmaksi, jolloin metrimäärää verkkorullassa olisi mahdollista kasvattaa. Lujuuden kasvaessa myös verkon jäykkyyden oletetaan kasvavan. Jäykempi verkko käyttäytyisi paalauslausekoneessa rauhallisemmin, mikä pienentäisi verkon syöttöhäiriöiden riskiä.

Tällä hetkellä paalausverkkorulla voi kutistua ajan kuluessa yhteensä jopa noin 30 mm kartiolla päistään. Esteettisen virheen lisäksi leveyssuunnassa kutistunut verkkorulla ei enää peitä pyöröpaalia koko leveydeltään ja saattaa näin ollen aiheuttaa paalin purkautumista reunoilta.

Saumautuvuuden ja tuottavuuden parantumisella haettiin tuotantoprosessien nopeutumista. Lisäaineiden johdosta kasvaneita muuttuneita kuluja saataisiin näin ollen kuoletettua. Paalausverkkokoneessa lähes tyhjät kalvorullat vaihdetaan uusiin tekemällä kalvoihin liitossauma siihen suunnitellulla laitteella. Sauman tekeminen ja sen ajaminen verkkolinjan radan läpi vaatii nykyisellään tarkkuutta ja sauman katkeamisriskin vuoksi se vie aikaa tuotannossa. Kalvon parempi saumautuvuus helpottaisi tuotantoprosessia. Tällöin sauman ajaminen verkkokoneen kriittisten kohtien kuten lämpökampojen ja neulastojen läpi sauman katkeamatta tulisi varmemmaksi.

Tästä opinnäytetyöstä on julkaistu kaksi eri versiota sen sisältämien luottamuksellisten tietojen vuoksi.

2 Paalauslanka tutkimuskohteena

Kuten johdantokappaleessa kerrottiin, Piippo Oy:llä tehtiin VTT:n avustuksella tutkimustyö nukleointilisäaineiden vaikutuksesta paalauslangalle. Tässä työssä käytetään nukleointilisäaineista termiä nukleointiaine. Lopullisesti paalauslangan kohdalla päädyttiin kokeilemaan viittä eri nukleointiainetta, erilaisilla seostussuhteilla ja kahdella eri vetosuhteella siten, että testattavia paalauslankoja oli lopulta 16.

Testattavat nukleointiaineet paalauslangan koeajoissa toimitti VTT masterbatcheina, joissa kantoaineena oli Piipolla käytettävä PP. Masterbatchit sekoitettiin Piipolla käytettäviin raaka-aineisiin betonimyllyä käyttäen. Taulukko yhdessä on nähtävillä paalauslangan koeajoissa käytetyt materiaaliseokset sekä nukleointiaineiden pitoisuudet.

Taulukko 1. Paalauslangan koeajoissa käytetyt materiaaliseokset

Seos	Materiaalit
A	referenssi, PP + lisäaineet
B	1, a:0,1 % ja b:0,2 %
C	2, a:0,05 % ja b:0,1 %
D	3, a:0,05 % ja b: 0,1 %
E	CNT, 1 %
F	CNF, 1 %

Testatuille paalauslangoille tehtiin Piipolla koeajon yhteydessä vetotestit, joista nähtiin langan suora- ja solmulujuudet, joista solmulujuuden parantumisen koettiin olevan tärkeämpää. Taulukko kahdessa on nähtävillä pelkistetyt vetotestien tulokset sekä vertailu referenssilankaan, eli Piipon vakiopaalauslankaan. Taulukko kahdessa referenssilanka on vedetty matalammalla venytyssuhteella kuin muut langat.

Taulukko 2. Paalauslangan koeajojen tuloksia

Lisäaine	Pitoisuus	Suoralujuus (N)	Solmulujuus (N)	Ero referenssiin % (Suora)	Ero referenssiin % (Solmu)
Referenssi		3355	1568	0,00 %	0,00 %
1	a	3574	1659	3 %	9 %
	b	3431	1832	-1 %	12 %
2	a	3545	1974	6 %	20 %
	b	3471	1828	1 %	12 %
3	a	3612	1818	4 %	16 %
	b	3694	1713	5 %	13 %
CNT	1 %	3285	1651	3 %	6 %
CNF	1 %	3022	1508	-6%	4 %

Paalauslangassa testattiin useampaa nukleointiainetta kuin paalausverkossa. Huomioitavaa on, että paalauslangassa testattiin myös nanomittakaavan hiilikuituja ja -putkia.

3 Nukleoinnin vaikutus PE:n ja PP:n kiteytymiseen

3.1 Polyeteeni ja polypropeeni

Paalausverkon pääraaka-aineena käytetään PE-HD:ä sekä PP:a. Ne ovat osakiteisiä massamuoveja ja kuuluvat polyolefiineihin. Paalausverkossa käytettäviä muita lisäaineita ovat mm. UV-stabilisaattori, antioksidantti sekä prosessiapuaine.

3.2 PE:n ja PP:n kiteytyminen

Polypropeeni ja polyeteeni ovat osakiteisiä kestopuoveja. Tämä tarkoittaa sitä, että ne ovat sulatilassa amorfisessa tilassa. Lämpötilan laskiessa alle sulamispisteen materiaalissa alkaa kiteytymisprosessi, jossa osa rakenteesta kiteytyy eli molekyyliketjut laskostuvat tiiviiksi rakenteeksi. Kiteytyminen tapahtuu sulamispisteen (T_m) ja lasisiirtymälämpötilan (T_g) välissä. Molekyyliketjut eivät pääse enää liikkumaan T_g :n alapuolella, joten silloin ei tapahdu enää kiteytymistä.

Kiteytyminen vaatii aikaa eli jäähtymisnopeuden kasvaessa kiteytymisaste laskee. Muovimateriaalissa voi tapahtua jälkikiteytymistä, jos lämpötila nousee riittävästi yli T_g :n ja muovimateriaali ei ole kiteytynyt riittävästi sulatilassa. Jälkikiteytymisestä seuraa tuotteen mittojen ja ominaisuuksien muuttumista. (Cornelia 2000, 163–164, 168.)

Kiteisyysaste kertoo, kuinka monta prosenttia polymeerin sisäisestä rakenteesta on kiteytynyt lopun jäädessä amorfiseksi. Homopolymeerinä PP:n ja PE-HD:n maksimikiteisyysasteet ovat 85 ja 60 prosenttia. PE-LD:n ja PE-LLD:n kiteisyys on korkeampi kuin PE-HD:n ja voi nousta jopa 95 prosenttiin (Seppälä 2005, 52.)

Kiteytymisessä on kaksi vaihetta, ydintyminen ja kidekasvu. Ydintyminen tarkoittaa polymeerisulan sisältämien epäpuhtauksien aloittamaa kiteytymistä ja siihen voidaan vaikuttaa nopealla jäähdytyksellä sekä nukleointiaineilla. Kidekasvu tarkoittaa vastaavasti kiteiden kasvamista ja siihen voidaan vaikuttaa hitaalla jäähdytyksellä. (ASM International 2003, 46.)

Kidekasvu vaihtelee materiaaleittain ja se on PP:lla keskinkertainen, kun taas PE-HD:lla se on todella korkea. (Zwifel 2005 956.) Nopean jäähdytyksen aiheuttamaa ydintymistä kutsutaan spontaaniksi homogeeniseksi ydintymiseksi. Ydintymistä tapahtuu muoveissa myös kiteiden suuntautumisen mukaan, mikä johtuu yleensä prosessin virtausdynamikasta. Nukleointiaineiden aiheuttamaa ydintymistä kutsutaan heterogeeniseksi ydintämiseksi, koska silloin ydintyminen johtuu polymeerissä olevista epäpuhtauksista. (Dotson 2011,3.)

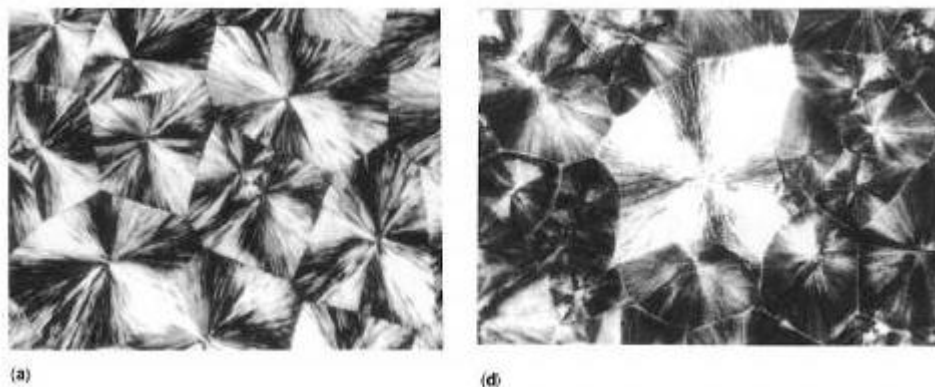
Kiteisyyden määrällä on huomattavat vaikutukset materiaalien ominaisuuksiin, mekaanisista ominaisuuksista saumautuvuuteen. Kiteisyys vaikuttaa keskeisesti osakiteisen muovimateriaalin lujuuteen sekä lämmönkestävyyteen. Mitä enemmän polymeerilla on joustavia ketjuja sitä suurempi sen kiteisyysaste on. (ASM International 2003, 8.)

3.3 Nukleointiaineet

Nukleointiaineet ovat nanopartikkelien kokoisia osakiteisten muovien lisäaineita. Niitä käytetään muoveissa kiteiden ydintäjäaineina. Ne lisäävät muovien kiteisyyttä, pienentävät keskimääräistä kidekokoa ja nopeuttavat kiteytymistä (kiteytymisen puolittumisaika lyhenee). (ASM International 2003, 8.) Nukleointiaineilla vaikutetaan yleensä muovien kirkkauteen, prosessin nopeutumiseen sekä fysikaalisiin ominaisuuksiin. (Zwifel 2005, 949.)

Osakiteisissä muoveissa prosessin nopeutuminen nukleointiaineiden vaikutuksesta johtuu kiteisyyden lisääntymisestä johtuvasta nopeammasta jähmettymisestä. Mekaaniset ja fyysiset ominaisuudet parantuvat ydinnetyissä muovissa sferuliittien keskimääräisen koon pienentyessä. (Zwifel 2005, 958.)

Fairgrieven julkaisussa kerrotaan, että testikappaleilla tehdyissä kokeissa on sferuliittien koon pienentyessä havaittu parantumista mm. jäykkyydessä, vetolujuudessa ja myötörajassa. (Fairgrieve 2005, 6.) Kuvassa kaksi on nähtävissä mikroskooppikuvissa kaavamainen rakenne α - ja β -kiteisistä PP:n sferuliiteistä.



Kuva 2. Optisia mikroskooppikuvia α - ja β -tyypin PP:n sferuliiteistä a) α -kiteinen PP, b) β -kiteinen PP (Cornelia 2000, 193.)

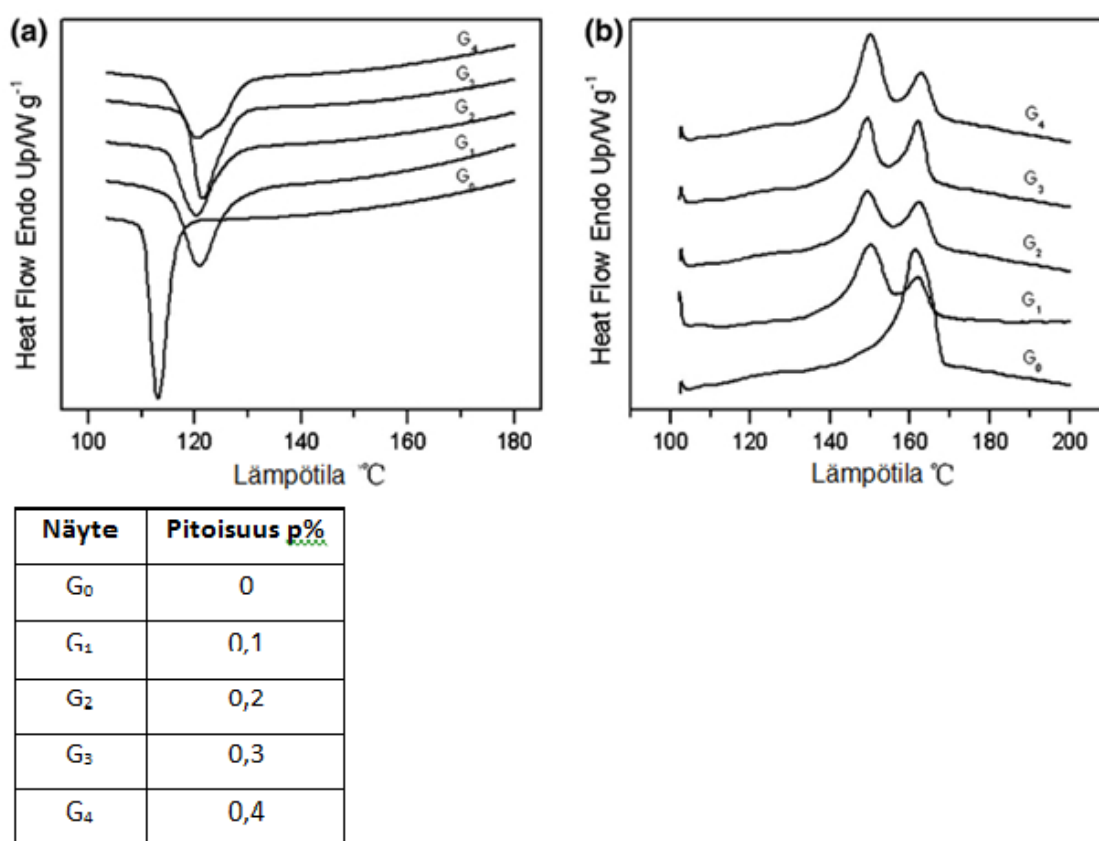
Nukleointiaineiden teho polymeerissä määritellään mittaamalla kiteytymislämpötila (T_c) ja kiteisyysaste DSC:llä. Mitä tehokkaammin nukleointiaine toimii polymeerissä, sitä korkeammaksi sulamislämpötila nousee ja sitä nopeammin se kiteytyy. (Zwifel 2005, 957.)

3.3.1 DSC-analyysi

DSC-analyysi eli differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria tarkoittaa muovimateriaalien tutkimusmenetelmää. Siinä tutkittavasta näytteestä mitataan vapautuvaa tai siihen sitoutuvaa energiaa ajan tai lämpötilan funktiona. Analyysista muodostuu kuvaaja, josta voidaan saada selvitettyä muovimateriaalin sulalämpötila, lasisiirtymälämpötila T_g ja materiaalin kiteisyysaste.

DSC-analyysillä on mahdollista selvittää, mitä muovimateriaalia näyte on, mutta seoksia sillä ei pystytä määrittelemään. Kullekin materiaalille on analyysissä omat kuvaajansa, joista voidaan selvittää tutkittavan näytteen materiaali. Kuvaajassa materiaalin muutokset näkyvät tarvittavan energiamäärän muutoksena. (Penttinen 2006, 20.)

Unkarilaisessa akateemisessa julkaisussa on testattu β -kideydintäjien vaikutuksesta isotaktisen PP:n termiseen käyttäytymiseen. DSC-analyysissä näytteet lämmitettiin 50 °C:sta 220 °C:seen, missä näytteitä pidettiin 5 min, lämmitys suoritettiin nopeudella 50 °C/min. Jäähdytys suoritettiin nopeudella 10 °C/min 100 °C asti, mistä näytteet jälleen lämmitettiin uudelleen 220 °C:n nopeudella 10 °C/min. Kuvassa kolme on nähtävissä DSC:llä tutkimuksessa saatuja tuloksia sekä käytetyt nukleointiainepitoisuudet. (Xu 2009, 733–734.)



Kuva 3. Nukleointiaineiden vaikutus PP:een, a) sulatus, b) jäähdytys sekä tutkimuksessa käytetyt nukleointiainepitoisuudet

Tutkimuksen johtopäätöksissä kerrotaan, että β -kideydintäjien vaikutuksesta iPP:n kiteytymislämpötila voi nousta 10 °C nukleoimattomaan materiaaliin verrattuna. Tuloksista ilmenee myös, että suuremmilla nukleointiainepitoisuuksilla kiteytymislämpötila on matalampi kuin matalammilla nukleointiainepitoisuuksilla. (Xu 2009, 735.)

3.3.2 Nukleointiaineet PP:ssä ja PE-HD:ssä

Kidekasvu vaikuttaa nukleointiaineiden käytettävyyteen polymeerissä. Nopea kidekasvu estää nukleointiaineiden käytön, koska heti kun polymeerin ydin muodostuu, kide kasvaa todella nopeasti. Myöskään liian pienellä polymeerin kidekasvulla, jolloin polymeeri on sisäisesti suurimmaksi osaksi amorfisessa tilassa, nukleointiaineet eivät toimi toivotulla tavalla. (Zwifel 2005, 956.)

Nukleointiaineen tehokkuuden kannalta tärkeitä asioita ovat myös sen partikkelikoko ja sekoittuminen polymeerisulan kanssa. Hyvän nukleointiaineen tunnusmerkkejä ovat esimerkiksi:

- Hyvä dispersio polymeerin kanssa.
- Se on liukenematon, tai muuttuu sellaiseksi polymeerissä.
- Se reagoi kemiallisesti polymeerin kanssa ydintäen sen.
- Sisältää orgaanisen ja polaarisen ryhmän.

(Zwifel 2005, 956.)

PE-HD:ssä nukleointiaineet eivät yleisesti toimi kovin tehokkaasti, mikä johtuu materiaalin suuresta kidekasvusta. Eräs keino hyödyntää ydintäjäaineita PE:n kanssa on epitaksiaalisen, eli seostettujen polymeerien rajapintojen välisen kiteytymisen kautta. Epitaksiaalisen kiteytymisen merkitys on tärkeätä ymmärrettäessä faasin käyttäytymistä ja mekaanisia ominaisuuksia sekoittumattomissa seoksissa kuten esim. (PP+PE). (Zwifel 2005, 960.)

Milliken & Company tarjoaa PE:lle soveltuvia nukleointiaineita. Niiden kerrotaan nostavan PE:n kiteytymislämpötilaa ja nopeuttavan kiteytymisen puoliintumisaikaa. Kiteytymisen puoliintumisaika on yksi tapa määrittää kiteytymisen kinetiikkaa ja nukleointiaineiden tehokkuutta. (Dotson 2011, 3–4.) Toimenpiteessä määritetään aika, minkä maksimikiteisyyden puoliksi kehittyminen kestää ihan-teellisimmissa kiteytymisolosuhteissa. (Seppälä 2005, 52.)

PP:llä on neljänlaista eri kiteisyyttä: α -, β -, γ - ja smektistä kiteisyyttä. α -kiteisyys tarkoittaa monokliinistä eli kuutiomaista, β -kiteisyys heksagonaalista, γ -kiteisyys trikliinistä ja smektinen kiteisyys tarkoittaa päällekkäisiä kidemuotoja. Kaikilla kidemuodoilla on kuitenkin identtinen ketjujen ulkomuoto. Hallitseva kidemuoto useimmissa olosuhteissa PP:ssä on α -kiteisyys, mutta se on mahdollista muuttaa β -kiteisyydeksi erityisesti joillakin nukleointiaineilla. Korkeampi β -kiteisyys kasvattaa materiaalin iskulujuutta sekä repimislujutta. (Fairgrieve 2005, 14.)

Nukleointiaineilla voidaan PP:ssä vaikuttaa pelkästään α - sekä β -kiteisyyteen. γ - sekä smektistä kiteytymistä syntyy polymeerisulan nopean jäähtymisen tuloksena. (Zwifel 2005, 960–961) Koska PP:lla kidekasvu on keskinkertainen, toimivat nukleointiaineet siinä tehokkaasti ja PP on hyvin yleinen nukleointiaineiden käyttökohde. (Zwifel 2005, 956.)

4 Testattavat raaka-aineseokset

4.1 Testattavat nukleointiaineet

Paalausverkossa testattavia lisäaineita oli kolme kappaletta. Osaa lisäaineista testattiin kahdella eri pitoisuudella. Näistä yksi on kaupallinen ja loput VTT:n sekoittamia Piipolla käytössä oleviin raaka-aineisiin. Taulukko kolmessa on kerrottu testattavien nukleointiaineiden tietoja sekä niiden pitoisuudet koejoissa.

Taulukko 3. Ydintäjätyypit

Ydintäjämalli	Tyyppi	Kantoaine	pitoisuus koeajossa	Tarjoaja/Sekoittaja
A	α -kideydintäjä	PP	0,05 ja 0,1	Kaupallinen
B	Kirkaste	PP (Lanka)	0,2	VTT
C	β -kideydintäjä	PP (Verkko)	0,05 ja 0,1	VTT

Ydintäjämalli A on kaupallinen masterbatch, jossa nukleointiaine on α -kideydintäjä ja sen kantoaineena on PP. Sen valmistaja ilmoittaa sen mm. parantavan PP- ja PE-LLD- kalvon kirkkautta. Lisäksi muovimateriaalin parantunut isotrooppisuus eli ominaisuuksien samanlaisuus kiderakenteen suunnasta riippumatta, tekee muovimateriaalin hitsausliitoksen paremmaksi. Yleensäkin valmistaja ilmoittaa materiaalin parantavan muovituotteen fysikaalisten ominaisuuksien tasapainoa, pienentävän jälkikutistumaa sekä nopeuttavan prosessia.

Loput testattavat ydintäjät ovat Milliken Chemicalin tarjoamia. Näistä ei ollut saatavilla kaupallisia masterbatcheja, joten ne on sekoitettu VTT:n kompaundeilla Piipolla käytössä olevaan PP:iin, joita toista käytetään paalauslangassa ja toista paalausverkossa.

Ydintäjämalli B on PP:n kirkasteeksi tarjoama nukleointiaine. Valmistaja ilmoittaa sen parantavan tuotteen kirkkauden lisäksi tuotannon tehokkuutta ja tuotteen laatua.

Ydintäjämalli C on PP:ssä käytettävä β -kideydintäjä, jonka valmistaja ilmoittaa parantavan mm. tuotteen kimmokerrointa. Sen käyttökohteiksi mainitaan ruiskuvalun ja lämpömuovauksen lisäksi myös kalvoekstruusio.

Nukleointiaineita sisältävät masterbatchit sekoitettiin Piipolla paalausverkkoon tulevaan PP:iin käyttäen betonimyllyä. Betonimyllyssä sekoitettavien muovigranulaattien annettiin pyöriä 3 minuuttia, jolloin niiden pääteltiin olevan tarpeeksi hyvin sekoittuneet keskenään. Sekoittamisen jälkeen seos laitettiin tynnyriin, josta se olisi helppo annostella kalvoekstruuderiin.

4.2 Paalausverkossa käytettävät materiaalit

Koeajoissa testattavat lisäaineet eli nukleointiaineet tulivat masterbatcheina. Kantoaineena masterbatcheissa oli PP. Koeajoissa PP-laatuja on kolmea erilaista: yksi on sellainen jota Piipolla käytetään tavallisesti paalausverkossa, toinen on paalauslangassa käytössä oleva PP ja kolmas on kaupallisen ydintäjän toimittajan (Millad) oma PP. Taulukko neljässä on käytettyjen PP-laatujen eroavaisuuksia.

Taulukko 4. PP-laadut, sekä niiden ominaisuuksia

Valmistaja	Tiheys (g/cm ³)	MFR 230 °C/ 2,16 kg (g/10 min)	Kimmokerroin (MPa)
PP (lanka)	0,9	2,1	1100
PP (verkko)	0,9	1,9	1400
Millad	ei tiedossa	ei tiedossa	ei tiedossa

Kuten taulukosta kolme ilmenee, Milladilta ei ole saatu PP:stä tietoja tai tuoteselostetta, josta olisi saanut vertailuarvoja koeajoissa käytettäviin muihin PP:hin nähden. MFR-arvoksi Milladille sanottiin 13 g/10 min, mutta ei ollut tiedossa, kuinka suurella painolla ja millä lämpötilalla tämä arvo oli saavutettu.

Suurimmat erot kantoaineena käytettävissä polypropeeneissa on taulukko kahden mukaisesti sulaindeksissä. Tällä hetkellä Piipolla verkon valmistuksessa käytettävän PP:n MFR on 1,9 g/10 min (230°C/ 2,16 kg) eli se on sulajuoksevuudeltaan jäykempää kuin muut koeajoissa käytettävät PP:t. Voidaan olettaa, että yksistään korkeamman MFR-arvon omaavat PP:t aiheuttavat kalvonvalmistusprosessissa jonkin asteisia muutoksia, kuten kalvoekstruusion kapasiteetin nousua.

Vastaavasti paalausverkon pääraaka-aine PE-HD pysyi koko koeajojen ajan samana, ja sen taulukkoa kolme vastaavat arvot ovat:

- MFR (190 °C/5 kg): 2,3 g/10 min
- tiheys: 0,95 g/cm³
- kimmomoduuli: 1290 MPa.

Koeajossa paalausverkossa käytettävä seos pidettiin nukleointiaineita lukuun ottamatta normaaleina. Tällä haettiin mahdollisimman hyvää vertailukelpoisuutta normaaleihin paalausverkkoihin. Tämä tarkoittaa sitä, että seoksen pääraaka-aineena oli PE-HD ja siihen sekoitettiin kalvoekstruuderin annostimella PP:tä, UV-stabilisaattoria, antistaattainetta, antioksidanttia sekä prosessilisäainetta. Näistä PE-HD:n ja PP:n osuudet ovat suurimmat.

Nukleointilisäaineiden pitoisuuksia säädeltiin koeajoissa muuttamalla masterbatchien määrää kalvonvalmistuksessa käytettävässä PP:ssä sekä muuttamalla PP:n annostusmäärää. Ensimmäisissä koeajoissa käytettiin testattavissa seoksissa kahta eri PE-HD:n ja PP:n seosta muiden käytettävien lisäaineiden pysyessä vakiomäärissä.

5 Paalausverkon valmistus

5.1 Käytettävät koneet

Piippo Oy:llä on paalausverkkoihin vaadittavan kalvon valmistukseen yksiruuvisia puhalluskalvolinjoja. Koneissa kalvokupla on jäähdytetty ja niissä on pyörivä suutin kalvoprofiilivirheen tasaamiseksi rullassa. Kunkin linjan tavoiteltu tuotto on 100 kg/h. Kullakin puhalluskalvolinjalla voidaan sivuleikkureiden ja kahden kelauslinjaston vuoksi valmistaa niin kude- kuin loimikalvoa.

Kude- ja loimikalvo eroavat toisistaan siinä, että loimikalvo on kaksinkertaista, kun taas kudekalvo on yksinkertaista. Loimikalvon on oltava kaksinkertaista sen vuoksi, että loimisäikeiden leveys on noin kaksinkertainen verrattuna kudesäikeisiin.

Paalausverkot valmistetaan niitä varten tehdyillä kudontakoneilla. Koneet ovat saksalaisen Karl Mayerin valmistamia.

Koeajoissa käytettiin vain yhtä kalvonlinjaa ja yhtä paalausverkkokonetta. Näin saatiin poistettua eri koneista johtuvat mahdollisen tuotteen rakenteen muutoksen aiheuttajat, ja tulokset pysyvät vertailukelpoisina eri materiaaliseosten välillä. Paalausverkkolinja oli kone nro 15 ja puhalluskalvolinjana oli linja nro 1.

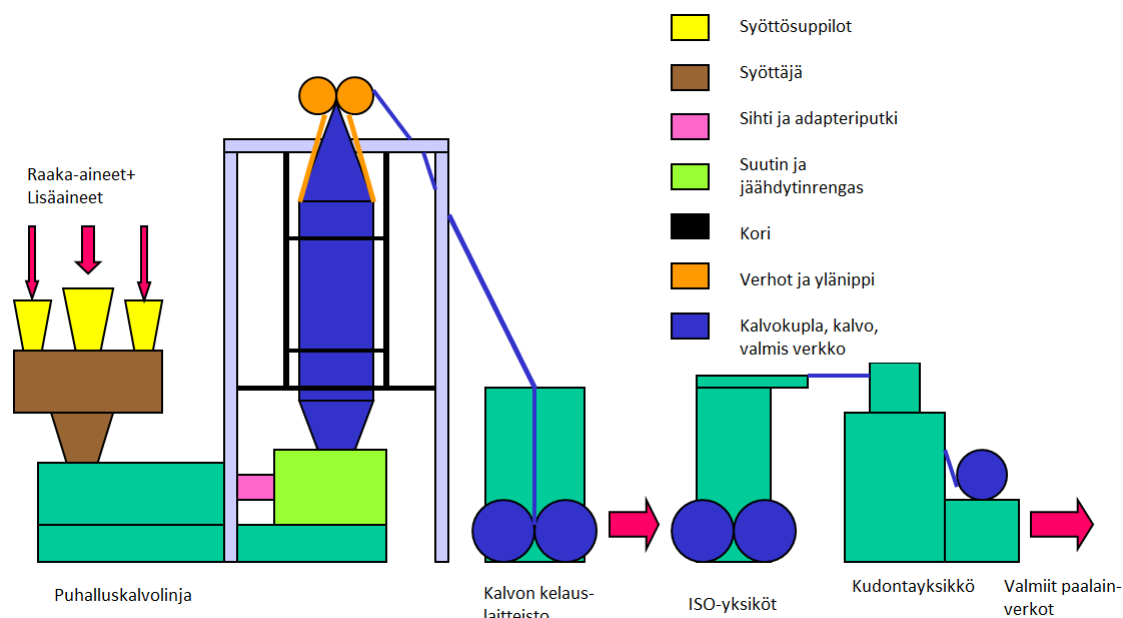
5.2 Verkon valmistus

Puhallusekstruusiolla valmistettu kalvorulla asetetaan paalausverkkokoneen ISO-yksikölle. Kalvo kulkee rataa pitkin, jossa se ensin leikataan säikeiksi teräpakkasarjalla. Leikkausleveytenä käytetään noin 5 mm ja paalausverkon terminologiassa leikatusta säikeestä käytetään nimitystä teippi T5.

Leikatut teipit kulkevat yli 108 °C esilämpökammalle, jonka jälkeen teipit venytetään lämpöelementillä. Termillä venytyssuhde tarkoitetaan sitä, kuinka moninkertainen on paalausverkkokoneella käytettävä teippien venytys ISO-yksiköllä. Venytyksessä orientoidut loimiteipit kulkevat valkoöljyssä uivan telan kautta kudontakoneelle. Teipit voidellaan öljyllä, jotta teippien kudonta olisi mahdollista neulastolla.

Paalausverkkoon tarvitaan loimi- ja kudekalvolle omat kalvorullat. Näistä kalvoista leikatut ja venytetyt teipit kudotaan yhteen paalausverkkokoneen kudontayksiköllä. Kudottu verkko kelataan tämän jälkeen rullalle.

Kudonnassa pääneula tarttuu loimiteippiin, jolloin siihen muodostuu silmukka. Kudoteippi ajetaan omalla ohjausneulallaan tähän silmukkaan, jolloin loimiteipin silmukan päähän muodostuu solmukohta. Kudoteipit kulkevat verkossa siksakia, jolloin ne yhdistävät loimiteipit toisiinsa. Kuvassa neljä on havainnollistettu koko verkon valmistusketju kalvoekstruusiosta valmiiseen verkkoon.



Kuva 4. Paalausverkon valmistus (Hyttinen 2011)

6 Koeajojen suunnittelu sekä testit

Ensimmäiset koeajot suoritettiin vuoden 2011 marraskuussa. Niissä valmistettiin testattavaksi paalausverkkoa käyttäen kolmea eri nukleointiainetta. Yhteensä testattavia kalvoja ajettiin viisi ja kutakin kalvoa ajettiin 150 kg painoiset rullat. Ajettavan kalvon leveys oli 700 mm ja paksuus 80 µm, eli kalvo oli Piipon merkinnän mukaan tyyppimerkinnältään 2 x 80 x 700 mm.

Jokaisesta ajosta tehtiin tarvittava ajopöytäkirja, johon kirjattiin ylös käytetyt sylinteri-, suodatin-, suutin- ja kaulalämmöt, ekstruuderin pyörimisnopeus, siihen vaadittava virtamäärä, linjanopeus, sulan paine, kapasiteetti, puhaltimen prosenttiteho sekä puhalluslämpötila. Lisäksi kirjattiin ylös havainnot kalvon laadusta sekä ajossa tapahtuneista poikkeamista.

Paalausverkkokoneella kalvoista tehtiin verkkoja käyttäen eri venytyksiä. Paalausverkossa ainoastaan loimikalvoa vaihdettiin koeajojen aikana. Myös paalausverkkokoneella tapahtuneista ajoista tehtiin muistiinpanoja sen aikana. Näissä kirjattiin ylös käytetyt venytykset, öljynsyöttö sekä mahdolliset poikkeamat.

Koeajoissa valmistettavat kalvot ja paalausverkot merkattiin seosten mukaan 1A, 2A, 2B jne. järjestyksellä. Seosten numerot sekä koeajojen ajojärjestys lisäaineineen ja lisäainepitoisuuksineen ovat nähtävissä taulukko viidessä. Tähän ajojärjestykseen päädyttiin siitä syystä, että ajossa 1A on lisäaineen kantoaineena PP, jota Piipolla käytetään paalauslangassa, joten ei ollut varmuutta, kuinka tämä tulisi käyttäytymään puhallusekstruusiossa. Näin haluttiin jättää mahdolliset prosessin epävakauden riskit kalvonajojen loppuksi. Järjestyksestä puuttuvat numero kolmen ajot määrärahojen puuttumisen vuoksi, kuten aiemmin tässä työssä on mainittu. Tämän työn liitteessä yksi on koeajojen suunnitelma, josta näkyvät materiaaliseokset, koeajojen työnjako sekä lisäainepitoisuudet.

Taulukko 5. Koeajojen ajojärjestys ja nukleointiaineineiden pitoisuudet

Ajo	Seosnro	Lisäaine	Pitoisuus %
0	01	Verrokkiajo	
1	2A	A	0,05
2	2B	A	0,1
3	4A	B	0,05
4	4B	B	0,1
5	1A	C	0,2

Koeajojen aluksi ajettiin niin sanottu nolla-ajo, jolla saatiin vertailumateriaalia. Tässä kalvossa käytettiin Piipon tavallisesti käyttämiä paalausverkon raaka-aineita. Tätä ajojärjestystä käytettiin myös paalausverkkokoneella ensimmäisissä koeajoissa.

6.1 Koeajot puhalluskalvolinjalla

Kalvonajo aloitettiin normaaleilla käynnistysrutiineilla ja linja ajettiin ylös käyttäen normaaleja raaka-aineita. Kun linja oli saavuttanut säädetyn leveyden sekä ajoarvot, ajettiin ensimmäinen kalvorulla eli nolla-ajo. Tämän jälkeen vaihdettiin annostelijasta PP:n kuivurilta tuleva letku siihen, jolla annosteltaisiin PP:n ja nukleointiaineiden seokset. Kun ajo oli tullut materiaalin seoksen vaihtamiskohtaan, annostelija tyhjennettiin normaalista PP:stä ja seostettuun PP:n laitettiin annostelijaan vaihdetun letkun imupää.

Kun ekstruuderille oli saatu seostettua PP:tä, vaihdettiin kelauspäässä kalvorullan hylsy tyhjään. Tämän jälkeen tehtiin tarvittavat muutokset annosteluun ja seurattiin, kuinka kalvorata käyttäytyi sekä tehtiin tarvittavat raportoinnit.

Kun tarvittava määrä kalvoa oli valmistunut ja käytettäväksi varattu PP-seostynnyri tyhjä, kalvonkelauslaitteistoon vaihdettiin tyhjä hylsy. Tämän jälkeen annostelijaan laitettiin koeajojärjestyksessä seuraavana oleva seos sekä tehtiin tarvittavat parametrimuutokset. Nämä toimenpiteet toistettiin jokaiselle seokselle.

Taulukossa kuusi on kerrottu puhallusekstruusiolle koejaossa asetetut ajoarvot sekä nolla-ajon ajotiedot. Asetusarvoja ei muutettu kesken koeajojen.

Taulukko 6. Puhallusekstruusion asetusparametrit sekä nolla-ajon ajotiedot

Lämpötilat (°C)	Ekstruuderin vyöhykkeet				
	1	2	3	4	5
	198	200	203	204	206
	Suodatin	Kaula	Suutin		
	210	211	212	212	212
Ruuvi RPM	56,9				
Moottorin virta (A)	122				
Massan T (°C)	239				
Linjanopeus (m/min)	19,61				
Massan p (bar)	106				
Kapasiteetti (kg/h)	94,4				
Puhaltimen teho %	56				
Puhallus T (°C)	9				

6.2 Koeajot paalausverkkolinjalla

Paalausverkkokoneella testattava kalvorulla asetettiin ISO-yksikköön ja saumattiin koneessa olevaan kalvoon. Sauma ajettiin normaalisti varovaisuutta käyttäen kriittisten kohtien ohitse ja suoritettiin tarvittavat mahdollisesti katkenneiden teippien solmimiset.

Kun rata oli valmis ajettavaksi normaalisti, asetettiin ISO-yksikköön haluttu venytyssuhde, jolla ajettiin paalausverkkoa jonkin aikaa, jonka jälkeen verkosta otettiin testeihin tarvittava pätkä sekä muut näytteet. Tämän jälkeen venytystä muutettiin uudelleen ja tarpeellisen ajan kuluttua verkosta otettiin jälleen testipätkä. Lopuksi ajettiin verkkorullan päällimmäisiksi kerroksiksi tarpeellinen määrä optimaaliseksi nähdyllä venytyksellä verkkoa. Toimenpiteet toistettiin kaikille testattaville raaka-aineseoksille.

Paalausverkkokoneilla koeajojen aikana muunneltavia parametreja olivat venytysuhteen lisäksi öljynsyöttö sekä paalausverkkokoneen tuotantonopeutta säätelevän moottorin kierroslukujen nosto. Öljynsyöttö pyrittiin pitämään koeajoissa arvossa 2,3, mutta sitä nostettiin jos tuotanto ei kyseisellä materiaalilla onnistunut muuten. Venytysuhteina koeajoissa käytettiin suhteita: 7,0–8,25 ja muutosvälinä käytettiin arvoa 0,25.

6.3 Testit

Kuten johdannossa kerrotaan, nähtiin nukleointiaineiden käytön tärkeimmiksi syiksi verkon lujuuden ja jäykkyyden parantuminen. Molempia näistä ominaisuuksista tutkittiin Piippo Oy:llä tekemällä valmistetuille verkoille vetotestit. Vetotesti tehtiin samalla tavalla, kuten Piipolla tehdään normaalistikin tuotannon laadunvarmistuksessa.

Tarkempia vertailuja tehtiin vain osalle koeajomateriaaleista siten, että yksi tarkemmin testattavista materiaaleista olisi verrokkimateriaali ja koeajojen vetolujuustestien sekä havaintojen perusteella valittaisiin tarkemmin testattavat lisäaineet. Tarkempaan testaukseen kuuluivat venytetyn teipin kimmomoduulin määrittäminen ja DSC-analyysi, jolla tarkasteltaisiin nukleointiaineiden vaikutusta materiaalien kiteytymiskäyttäytymiseen. Testeissä käytettävät koneet mallimerkintöineen ja sijaintipaikkoineen on ilmoitettu taulukko seitsemässä.

Taulukko 7. Testeissä käytetyt koneet sijaintipaikkoineen

Testit	Tarkennus	Kone	Malli	Sijainti
Vetolujuus, venymä, jäykkyys	Vetotesti	SDL Atlas	DBBMTCL	Piippo
	Metripaino	Tarkkuusvaaka		Piippo
Jäykkyys	Poikkipaksuus	Leicab Valomikroskooppi	DM 2500	AMK
	Leveys	Smartscope	250SFOY	AMK
		Ohjelma	Measure Mind Plus	AMK
DSC	DSC	Mettler Toledo	DSC 821 ^e	AMK
		Ohjelma	STARe Evaluation 7.01	AMK

6.3.1 Vetolujuus sekä metripaino

Kudotun verkon loimen suoralujuus mitattiin koeajoissa Piipolla heidän tuotannon laaduntarkkailutestin mukaan. Vetonopeutena olivat 100 mm/min ja leukojen etäisyys eli vedettävän näytteen pituus 100 mm. Vetotestin tuloksista pystyttiin suoraan näkemään valmiin verkon suoralujuuden tulokset. Suoralujuuden ja venymän arvot ovat viiden testituloksen keskiarvot.

Koeajetuista verkoista mitattiin myös metripainot, mikä kuuluu Piipon laaduntarkkailutesteihin. Metripaino mitattiin leikkaamalla jigin avulla verkkoa kahden tai neljän metrin pätkä ja punnitsemalla se tarkkuusvaa’alla, jonka tuloksesta metripaino voidaan laskea leikatulle verkolle. Koeajojen yhteydessä tehtyjen monipuolisten testien avulla pystyttiin vertaamaan testattavia materiaaleja keskenään ja näin saatiin suoraan näkyville eroja esim. venytyssuhteiden ja lisäainepitoisuuksien vaikutuksista valmiisiin verkkoihin.

6.3.2 Venytetyn teipin jäykkyys

Jäykkyyden mittausta varten tarvittiin kutomattomia, venytettyjä teippejä. Teipistä saatiin selvitettyä testattavan loimisäikeen poikkipinta-ala ja vetotestillä saatiin tarvittava vetokäyrä venytetyn teipin kimmomoduulin laskemiseksi. Alla on esitetty materiaalin jäykkyyttä kuvaavan kimmomoduulin laskemiseen käytetty kaava.

$$E = \frac{F}{\Delta L} * \frac{L}{A} = \frac{[N]}{[mm]} * \frac{[mm]}{[mm^2]} = \frac{[N]}{[mm^2]} = [MPa]$$

jossa: E = Kimmokerroin (MPa)

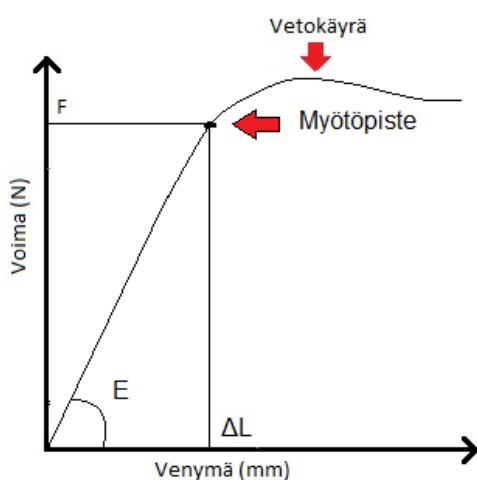
F = Myötövoima (N)

ΔL = Pituuden muutos (mm)

L = Alkuperäinen pituus (leukojen etäisyys) (mm)

A = Poikkipinta-ala (mm²)

Seoksien myötövoimat määritettiin tekemällä venytetyille teipeille vetotestit Pii-polla. Mittaukseen tarvittava myötövoima otettiin jokaiselta vetokäyrältä 10 mm venymän kohdalta. Tarvittaessa vetokäyrästä piirrettiin tangentti valitulle venymän kohdalle, jotta myötövoiman arvot olisivat oikeasta kohdasta. Kuvassa viisi on tyypillinen vetokäyrä, josta näkyy kimmomoduulin kaavan arvojen määrittyskohdat. Vetokone ja leukojen etäisyys olivat samat kuin suoralujuuden mittauksessa, mutta vetonopeus oli 500 mm/min.

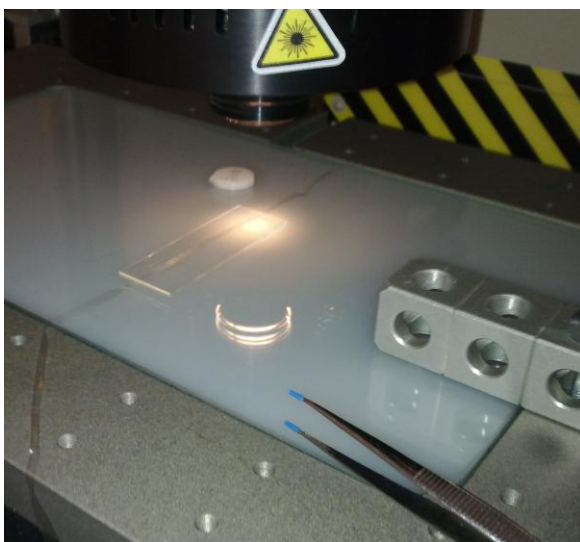


Kuva 5. Vetokäyrä ja elastinen alue

Loimisäikeen poikkipinta-alaa varten tarkasteltiin kutomatonta, venytettyä loimiteippiä valomikroskoopilla, jolla saatiin kuvattua poikkipinta ja sen paksuus. Leveydet mitattiin Smartscopella. Näiden mittausten avulla saatiin laskettua poikkipinta-alat ja niiden keskiarvot loimiteipeille.

Poikkipinta-alan mittaus aloitettiin mittaamalla valomikroskoopilla 100-kertaisella suurennoksella venytetyn teipin poikkipaksuutta. Mittaus järjesteltiin siten, että saksilla leikattu teippi aseteltiin mikroskooppiin pystyasentoon. Koska paalausverkkokoneessa kulkee loimiradalla yhteensä noin 200 teippiä, päätettiin paksuusmittaus suorittaa siten, että paksuudet mitattiin reunoista ja keskeltä, jolloin tuli kolme mitattavaa teippiä. Kustakin teipin poikkipinnasta otettiin niiden epätasaisuudesta johtuen mittatulokset kahdeksasta eri kohdasta.

Leveys mitattiin samalla tavalla kuten paksuus, eli mitattavat teipit otettiin reunoista ja keskeltä. Kustakin kohdasta otettiin mittaukseen kaksi teippiä, koska yksittäiset teipit olivat leveysmitoiltaan samoissa lukemissa. Teipit aseteltiin Smartscoopen valopöydälle yksitellen siten, että teipin päälle laitettiin aina mikroskoopin aluslasi, jotta teippi olisi suorassa. Teipeistä otettiin mittaukset kolmesta kohdasta johtuen aluslasin rajallisesta koosta. Kuvassa kuusi on esitetty teipin asettelu leveyden mittauksessa.



Kuva 6. Teipin asettelu leveyden mittauksessa Smartscopella

6.3.3 DSC-analyysi

DSC-analyysissä aloitettiin valmistamalla kaksi näytettä kustakin tutkittavasta seoksesta. Näytteet valmistettiin kudotuista loimiteipeistä tekemällä solmuja yhteen kohtaan, ettei näyte rullautuisi auki niitattaessa näyteastiaa. Näytteistä tehtiin sen kokoisia, että niiden massat pysyivät välillä 5,0–15,0 mg.

Punnitut näytteet aseteltiin DSC-laitteen näytepöydälle ja laitteelle asetettiin tarvittavat arvot sulatusta ja jäähdytystä varten. Laitteeseen asetettiin kahdelle sulatukselle taulukon kahdeksan mukaiset arvot alku- ja loppulämpötiloille sekä lämmön nousunopeudelle (T_{start} , T_{end} ja v_T).

Taulukko 8. DSC-analyysin ajoarvot

	$T_{\text{start}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{end}} (^{\circ}\text{C})$	$v_T (^{\circ}\text{C}/\text{min})$
1. Sulatus	25	200	20
Jäähdytys	200	25	20
2. Sulatus	25	200	20

DSC-analyysin kuvaajaa tulkittaessa STARE Evaluation-ohjelmalla rajattiin kuvaajista näytteen sulamiskohdat. Tämän jälkeen ohjelmalle annettiin tarvittava entalpia-arvo, jolloin se laski näytteelle kiteisyysasteen ja sulamislämpötilan. Koska testattavissa seoksissa oli kaksi kiteytyvää materiaalia, tulisi DSC-analyysin kuvaajissa näkymään sulatuksissa kaksi poikkeamakohtaa. Entalpia-arvoina DSC-analyysissä käytettiin PE-HD:lle 290 J/g ja PP:lle 190 J/g.

7 Tulokset sekä koeajojen havainnot

7.1 Koeajojen havainnot

Kuten edellisessä kappaleessa kerrottiin, koeajojen aikana kerättiin havaintoa visuaalisesti sekä ajoarvoista materiaalien toiminnasta koneissa. Materiaalien käyttäytymisen havainnoimisessa ja kirjaamisessa oli Piipon puolelta apuna henkilökunnasta tuotantoinsinööri sekä kunnossapidon työntekijä, joka hoiti koeajojen käytännön osuudet suurimmalta osalta.

7.1.1 Kalvonvalmistuksen havainnot

Puhallusekstruusion seurattavat parametrit on esitetty edellisen kappaleen taulukko kuudessa. Taulukossa yhdeksän ja 10 on nähtävissä koeajoissa kerätyt muiden ajojen arvot verrattuina nolla-ajoon

Taulukko 9. Ekstruuderin sekä suuttimen lämpötilat koeajoissa

	Ekstruuderin vyöhykkeet (°C)				
Seos	1	2	3	4	5
01	198	200	203	204	206
2A	201	201	206	203	209
2B	200	200	201	206	208
4A	200	204	205	205	211
4B	202	199	206	206	211
1A	200	202	203	204	210
Seos	Suodatin (°C)	Kaula (°C)	Suutin (°C)		
01	210	212	212	212	212
2A	210	212	212	212	219
2B	210	213	212	212	217
4A	210	212	212	212	217
4B	210	213	212	212	219
1A	210	212	212	213	219

Lämpötilat pysyivät koeajojen aikana hyvin asetusarvojen (harmaa tausta) läheisyydessä. Lämpöjen kanssa ei myöskään ilmennyt koeajoissa ongelmia eikä niissä tullut säätötarvetta kesken koeajojen.

Taulukko 10. Koeajojen muut puhallusekstruusiokoneen parametrit

Seos	01	2A	2B	4A	4B	1A
Ruuvi RPM	56,9	56,9	56,9	56,9	57	56,9
Moottorin virta (A)	122	129	128	123	123	124
Massan T (°C)	239	236	234	239	239	236
Linjanopeus (m/min)	19,61	22,8 - 24,3	24	21	21,1	21,45
Massan p (bar)	106	-	105	103	103	102
Kapasiteetti (kg/h)	94,4	111,2	110,5	95	95,1 - 95,6	101,2 - 103,2
Puhaltimen teho %	56	59	59	59	59	59
Puhallus T (°C)	9	9	9	9	9	9

Suurimmat muutokset seurattaviin parametreihin tulivat kapasiteettiin, kuten ennen koeajoja arveltiin. Muissa arvoissa selvää muuttumista oli havaittavissa ekstruuderin moottorin tarvitsemassa virtamäärässä, sulan massan lämpötilassa ja paineessa sekä linjanopeudessa.

Nolla-ajon jälkeisellä seoksella eli 2A-ajolla kalvokupla pyrki aluksi paisumaan ja käyttäytymään hieman levottomasti. Kalvoradan leveys kasvoi noin 705–708 mm, joten kuplasta oli otettava ilmaa pois leveyden kaventamiseksi. Levottomuus ja leveyden kasvu johtuivat kapasiteetin noususta, joka oli parhaimmillaan 111,2 kg/h, mutta asettui lopulta 108 kg/h. Kalvon pinta oli huomattavasti siileämpi ja kalvo oli kirkkaampaa kuin nolla-ajon kalvo.

Seoksen 2A jälkeen vaihdettaessa seokselle 2B kalvokupla pysyi stabiilina ja muutenkin parametrit pysyivät hyvin samankaltaisina näillä seoksilla. Kapasiteetti liikkui välillä 108–113 kg/h, eli oli huomattavasti suurempi kuin nolla-ajolla. Kalvon ulkonäkö ei eronnut havaittavasti seoksesta 2A, mutta kalvo tuntui taiseisemmalta.

Kapasiteetti laski siirryttäessä 4A-seokseen ja tämä aiheutti kalvoradan kapeenemista sekä levottomuutta. Kapasiteetti liikkui tällä seoksella välillä 92,9–97,6 kg/h, mutta asettui arvoon 95,0 kg/h. Kalvo oli ulkonäöllisesti sameampaa kuin seoksilla 2A ja 2B, mutta tasaisempi kuin nolla-ajon seoksella.

Siirryttäessä seokseen 4B ei kalvoradassa tapahtunut muutoksia edelliseen 4A seokseen verrattuna. Kapasiteetti pysyi vieläkin pienempänä kuin seoksilla 2A ja 2B ja sen arvo liikkui välillä 95,0–97,6 kg/h ja kalvo oli myös näihin seoksiin verrattaessa samea. Kalvon pinta pysyi yhä tasaisena, mutta kalvossa alkoi näkyä sulakanavia.

Viimeisenä ajettavaan seokseen 1A siirryttäessä kapasiteetti nousi arvoihin 101,3–103,2 kg/h ja leveys kasvoi 703 millimetriin. Muutoksista huolimatta kalvorata pysyi stabiilina. Kalvo oli kirkkainta kaikista seoksista ja se tuntui jäykemmältä kuin muut seokset. Kalvossa oli tällä seoksella havaittavissa toisi-naan kuultotäpliä.

7.1.2 Verkonvalmistuksen havainnot

Materiaalien kannalta verkonvalmistus nähtiin valmistusteknisesti haasteellisemmaksi ja kiinnostavammaksi kuin kalvonvalmistamisen. Selitykseksi voidaan sanoa, että materiaalia ei venytetä kovinkaan voimakkaasti kalvoekstrusiossa vaan venytys ja täten myös polymeeriketjujen orientoituminen tapahtuu paalausverkkokoneen ISO-yksikössä. Lisäksi koeajettavien materiaalien saumautuminen ja kulkeminen verkkokoneen kudontapuomistolla pysyivät kysymysmerkkinä siihen asti, kun näitä asioita päästiin kokeilemaan.

Taulukossa 11 on selvitetty, millä venytyssuhteilla kutakin koeajettavaa materiaalia tehtiin paalausverkkokoneella testausta varten. Lisäksi siinä on selvitetty kunkin materiaalin kohdalla käytetyt öljynsyötön arvot ja selvitys siitä, pysyikö paalausverkkokone tuotannolla tällä arvolla.

Taulukko 11. Paalausverkkokoneella käytetyt venytyssuhteet sekä öljynsyötön arvot

Näyte	Käytetyt venytyssuhteet						Öljynsyöttö		
	7,00	7,25	7,50	7,75	8,00	8,25	2,30	2,60	3,50
01	x	x	x	x	x		x		
1A		x	x	x	x	x		x	
2A		x	x	x	x			x	
2B	x	x	x	x	x			x	
4A	x	x	x	x	x	x	ei toimi		x
4B	x	x	x	x	x		ei toimi		x

Paalausverkkokoneilla isoimmat ongelmat tulivat koeajojen vaihtojen välillä tapahtuneessa kalvojen saumauksessa ja sauman ajamisessa verkkokoneen kudontapuomistojen läpi. Sauma kulki hyvin läpi verkkokoneen lämpökammoista ISO-yksiköllä, mutta jokaisen materiaalin kohdalla tapahtui huomattavissa määrin teippien katkeiluja sauman juuresta kudontapuomistolla. Tämän ei tosin voida olettaa johtuvan materiaaleista, sillä tätä tapahtuu myös normaalista Piipolla käytettävissä olevissa materiaaleissa. Syyksi tähän on arveltu olevan joko liian leveän sauman tai liian kapean loimiteipin ohjainneulan silmukan, jolloin sauma ei kulje jouhevasti kudontaneulojen lävitse vaan jää niihin kiinni aiheuttaen teipin katkeamisen.

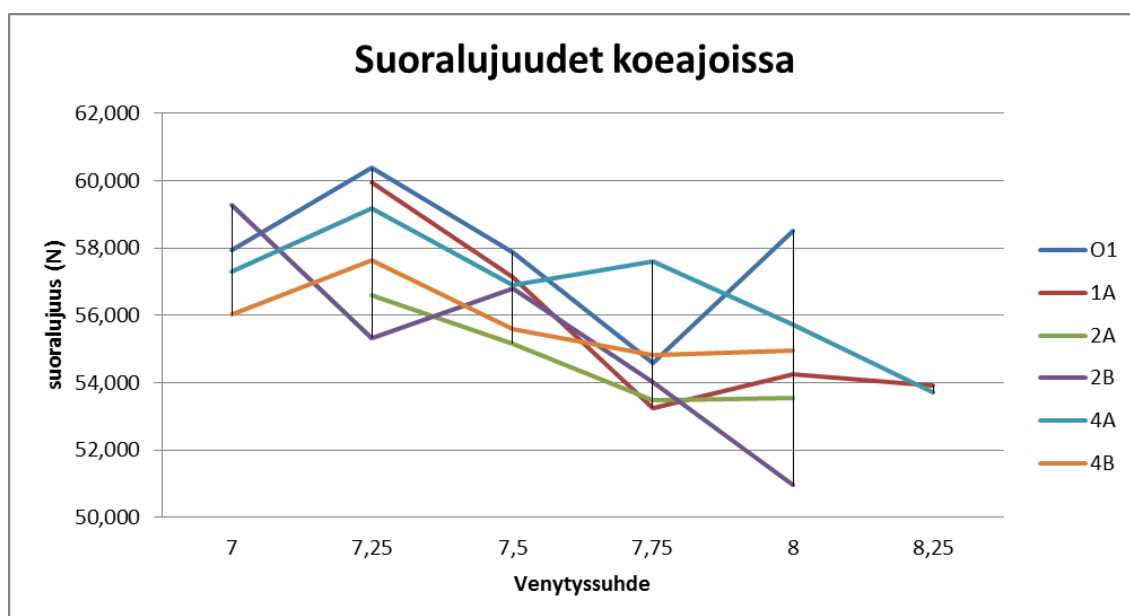
Materiaaliseokset 4A ja 4B vaativat öljynsyötön nostamista. Matalalla öljyn syötöllä loimiteipit eivät kulkeneet kunnolla kudontapuomistolla ja niitä alkoi katkeilla satunnaisesti. Nostamalla öljynsyöttöä kone pysyi tuotannolla hyvin näilläkin materiaaliseoksilla, tosin itse paalausverkosta muodostui liian öljyinen. Öljynsyötön nostamisen tiedetään yleensä nostavan lopputuotteen metripainoa sekä vaikuttavan vetotestien luotettavuuteen lisäämällä näytteen luistamisesta aiheutuvaa hajontaa testissä.

7.2 Suoralujuus sekä venymä

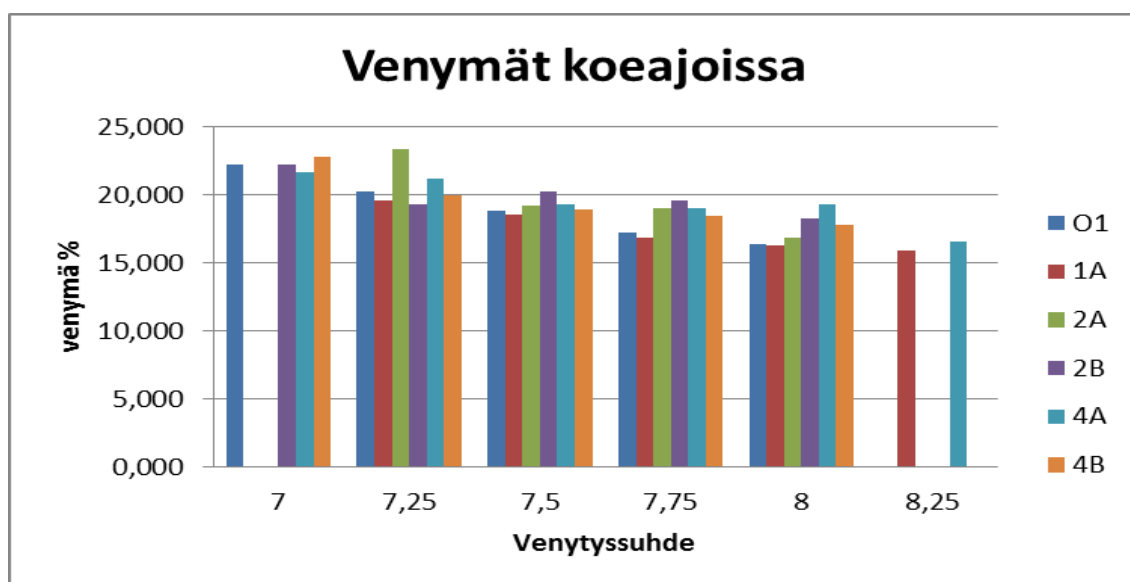
Taulukossa 12 on esillä ensimmäisten koeajojen yhteydessä tehtyjen vetotestien tulokset sisältäen metripainon, suoralujuuden, suoralujuuden tulosten keskihajonnan (S.D), venymän sekä venymän keskihajonnan. Osalle seoksista on selvästi poikkeavien testitulosten ym. vuoksi tehty kaksi testiä samoilla venytys-suhteilla. Kuviossa yksi on suoralujuuksien arvot eri venytys-suhteilla ja kuviossa kaksi on venymien arvot eri venytys-suhteilla.

Taulukko 12. Ensimmäisten koeajojen vetotestien tulokset (Hyttinen 2011, soveltaen)

Tekniset arvot	Näyte	VENYTYSSUHDE								
		7	7,25		7,5		7,75		8	8,25
Metripaino (g/mm)	O1	11,750	11,200		10,900		10,600		10,700	
	1A		11,600		10,800		10,900		10,450	10,200
	2A		11,260	11,190	10,760	11,250		10,610	10,030	
	2B	11,710		11,320		11,600		10,310	9,980	
	4A	12,050	11,500	11,120	11,100	11,400	10,700	10,830	10,600	10,800
	4B	11,390	11,000		10,870		10,730		10,270	
Suoralujuus (N)	O1	57,924	60,366		57,868		54,570		58,512	
	1A		59,930		57,116		53,254		54,260	53,926
	2A		56,584	54,914	50,446	55,170		53,492	53,532	
	2B	59,274		55,326		56,802		54,014	50,950	
	4A	57,284	59,182	56,034	55,198	56,892	57,614	52,850	55,722	53,708
	4B	56,022	57,622		55,602		54,830		54,960	
S.D suoralujuus	O1	3,008	1,060		3,496		4,470		2,312	
	1A		4,183		3,122		4,557		4,000	2,395
	2A		1,607	3,462	3,787	2,685		1,869	4,799	
	2B	1,707		4,782		2,615		2,378	2,252	
	4A	2,782	2,115	4,506	2,121	2,933	1,936	1,492	5,204	5,685
	4B	4,424	4,680		2,614		3,116		3,064	
venymä (%)	O1	22,215	20,244		18,856		17,228		16,390	
	1A		19,598		18,518		16,833		16,275	15,901
	2A		23,393	20,632	19,257	17,697		19,017	16,891	
	2B	22,202		19,332		20,226		19,613	18,250	
	4A	21,688	21,167	21,563	19,350	17,954	18,983	18,588	19,283	16,557
	4B	22,805	19,931		18,893		18,490		17,760	
S.D venymä	O1	1,098	1,220		0,950		2,634		0,639	
	1A		2,655		1,458		1,794		2,019	1,450
	2A		1,881	1,781	3,402	1,948		2,221	0,502	
	2B	1,080		2,307		1,418		1,302	1,693	
	4A	2,056	1,912	2,855	1,870	1,677	1,276	3,689	2,244	2,563
	4B	2,303	1,308		2,345		2,227		0,584	



Kuvio 1. Mitatut suoralujuudet koeajoissa



Kuvio 2. Mitatut venymien arvot koeajoissa

Verrokkimateriaaliin verrattaessa ei millään lisäaineseoksella saavutettu yhtä merkittäviä eroja kuin paalauslangan tutkimuksessa. Yleensäkin verrokkimateriaali oli lujempaa kuin testattavat lisäaineseokset ja ainoastaan venytyssuhteilla 7,00 ja 7,75 oli nukleoitu materiaali suoralujuudessa verrokkimateriaalia parempaa. Hajontaa suoralujuuden testeissä tapahtui jokaisella materiaalilla reiluhkosti, joten materiaalit vaatisivat enemmän testausta erojen selventämiseksi. Venymän hajonnat pysyivät siedettävissä lukemissa, joten siinä näistä testeistä saadut erot ovat enemmän paikkaansa pitäviä.

Metripaino laski, kuten oletettiin, venytyssuhdetta nostettaessa, mutta vastaavasti myös suoralujuuden sekä murtovenymän arvot laskivat venytyssuhdetta nostettaessa. Optimaalinen venytyssuhde testien perusteella olisi 7,25, jolloin lujuus sekä murtovenymä ovat parhaimmillaan. Tosin tälläkin venytyssuhteella murtolujuuden keskihajonnat ovat välillä 1,060–4,782, joten myös tällä venytyssuhteella pitäisi tehdä lisää testejä, jolloin erot materiaaleissa voisivat näkyä selvemmin.

7.3 Muut testit

Kuten kappaleessa 6.3 kerrottiin, tehtiin tarkempia testailuja vain osalle materiaaleista. Tarkempiin testeihin päädyttiin lopulta ottamaan materiaalit 1A sekä 2A. Taulukossa 13 on nähtävillä tarkempiin testeihin valitut seokset käytettyine venytyssuhteineen.

Taulukko 13. Tarkempiin testeihin valitut seokset

Seos	Venytyssuhde
1A	7,25
2A	7,00
01	7,25

Jäykkyyttä ja DSC-analyysia varten seoksesta 2A otettiin näytteet venytyssuhteella 7,00 tehdystä verkosta, joka tällä materiaalilla olisi lopputuotteen optimaalinen venytyssuhde. Seoksen valintaa puolsi samalla lisäaineella valmistetulla seoksella 2B saadut korkeimmat suoralujuuden sekä venymän tulokset. Tällä seoksella kalvoekstruusiassa kapasiteetti nousi verrokista huomattavasti. Lisäksi tämän seoksen ottamista tarkempaan vertailuun vaikutti se, että siinä on käyttövalmiilla nukleointiaineella kaupallinen toimittajansa, joten tulevaisuudessa sen käyttöönotto olisi todennäköisimmin helpointa. Tällä seoksella haittapuolena ainakin ensimmäisissä koeajoissa paalausverkkolinjalla oli tarve nostaa öljynsyöttöä.

Seoksesta 1A otettiin verkkoa ja venytettyä teippiä venytyssuhteella 7,25. 1A valittiin tarkempaan vertailuun hyvien suoralujuuden arvojen sekä suuremman kalvoekstruusion kapasiteetin vuoksi. Lisäksi tästä haluttiin testata, olisiko lopputuote muita vaihtoehtoja jäykempää, kuten kalvoekstruusiosta havaittu kalvon jäykkyys antoi olettaa. Tämän seoksen haittapuolissa on kasvaneen öljynsyötön lisäksi se, että käytettävä PP on eri mitä normaalisti käytetään paalausverkossa.

Vaihtoehdot 4A ja 4B jätettiin tarkemmista testeistä pois mm. siitä syystä, että nämä seokset vaativat koeajoissa paalausverkkokoneella öljynsyötön nostamista arvoon 3,5, jonka tiedettäisiin aiheuttavan ongelmia verkon loppukäyttäjillä. Näillä seoksilla ei myöskään tapahtunut ekstruusiosta kapasiteetin kasvua, joten nukleointiaineista johtuvia kustannusvaikutuksia ei saisi kuoletettua paremmalla tuottavuudella.

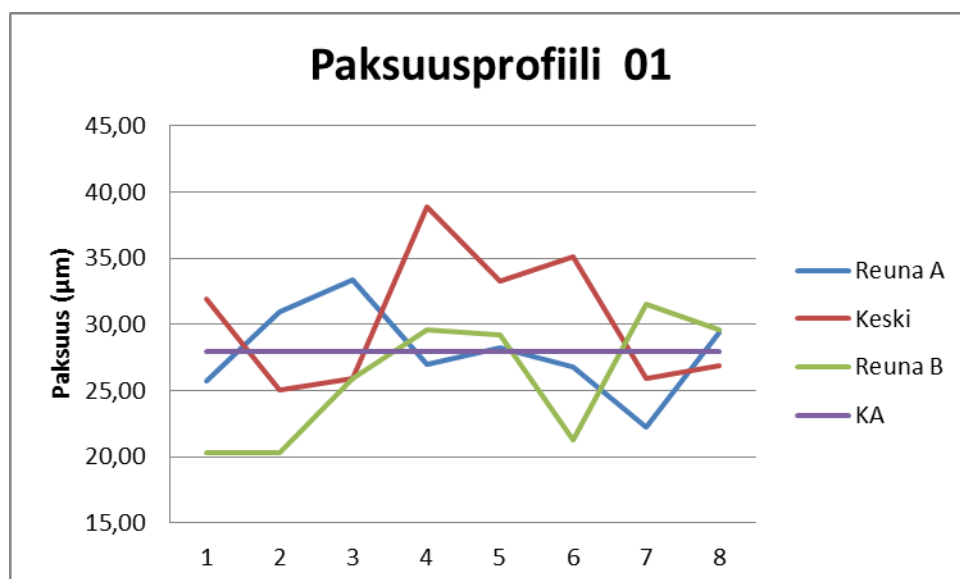
7.3.1 Poikkipinta-alat ja jäykkyydet

Paksuutta mitattaessa osoittautui hankaluudeksi leikkauksen epätasaisuus, joka aiheutti mikroskoopin tarkentamistarpeen mitattaessa teippiä eri kohdista. Lisäksi mikroskoopilla ei pystytty kerralla näkemään tarkasti kuin noin 1/3-osan mitattavasta teipistä. Taulukossa 14 on esitettynä saadut paksuustulokset seoksille 01, 1A ja 2A mikrometreinä. Paksuusmittauksissa keskiarvon laskennasta on jätetty huomioimatta ylimmät ja alimmat arvot.

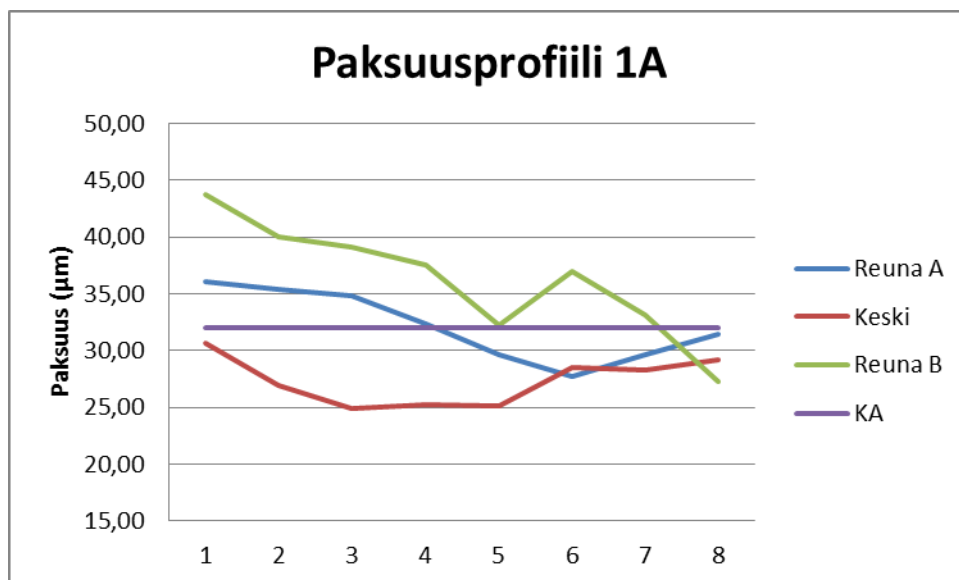
Taulukko 14. Loimateippien poikkipaksuudet

	Paksuus (µm)								
Seos	01			1A			2A		
Mittaus	Reuna A	Keski	Reuna B	Reuna A	Keski	Reuna B	Reuna A	Keski	Reuna B
1	25,67	31,90	20,33	36,03	30,71	43,77	25,01	31,26	21,40
2	30,99	25,01	20,33	35,41	26,94	40,07	30,13	25,46	26,26
3	33,39	25,89	25,89	34,79	24,95	39,10	29,33	29,20	26,28
4	26,94	38,85	29,62	32,35	25,22	37,58	32,11	31,19	27,51
5	28,27	33,27	29,17	29,62	25,10	32,23	30,91	28,36	30,22
6	26,76	35,11	21,27	27,78	28,47	36,97	36,34	31,86	24,39
7	22,25	25,87	31,54	29,62	28,27	33,20	30,17	29,76	21,49
8	29,36	26,86	29,62	31,41	29,18	27,25	28,22	33,27	22,46
KA	28,00	29,82	25,98	32,20	27,20	36,53	30,14	30,27	24,73
KA	27,93			31,97			28,38		

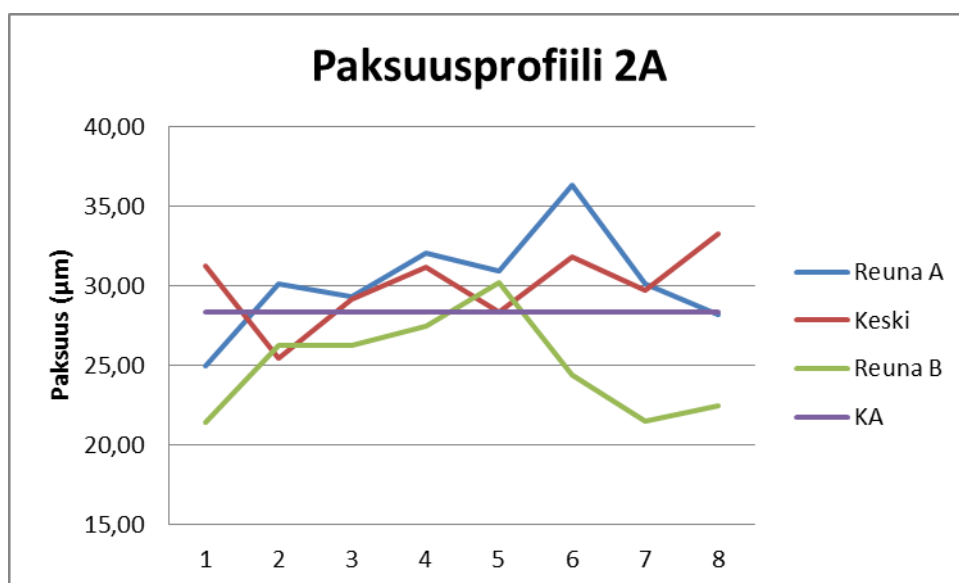
Kuvioissa 3–5 on eri seosten mitattujen paksuuksien profiilit sekä mittausten keskiarvot.



Kuvio 3. Seoksen 01 paksuusprofiili



Kuvio 4. Seoksen 1A paksuusprofiili



Kuvio 5. Seoksen 2A paksuusprofiili

Paksuusprofiileista on nähtävissä, että mittauksissa on välillä reiluhkostikin heit-toja, mutta silti poikkipaksuuden tulokset ovat melko lähellä toisiaan seosten välillä. Paksuudessa eroja on myös selitettävissä sillä, että kalvonvalmistukses-sa paksuus voi liikkua asetetusta arvosta välillä $\pm 5 \mu\text{m}$.

Taulukossa 15 on testattavien seosten teippien leveyden mittaustulokset milli-metreinä. Teipit olivat venyneet tasaisesti, joten yksittäisessä teipissä ei ollut kovinkaan suuria leveyseroja, mutta vertailtaessa eri kohdista otettuja teippejä keskenään leveyden erot kasvoivat.

Taulukko 15. Verrokkimateriaalin leveyden mittaustulokset

	Leveys (mm)								
Seos	01			1A			2A		
	Reuna A	Keski	Reuna B	Reuna A	Keski	Reuna B	Reuna A	Keski	Reuna B
Mittaus	Teippi 1	Teippi1	Teippi 1	Teippi 1	Teippi1	Teippi 1	Teippi 1	Teippi1	Teippi 1
1	3,41	3,63	3,15	2,75	2,66	2,55	3,03	2,97	2,92
2	3,19	3,70	3,13	2,77	2,64	2,64	2,97	3,12	2,88
3	3,25	3,67	3,23	2,75	2,64	2,66	2,95	3,06	2,84
KA	3,28	3,67	3,17	2,76	2,65	2,62	2,98	3,05	2,88
	Teippi 2	Teippi 2	Teippi 2	Teippi 2	Teippi 2	Teippi 2	Teippi 2	Teippi 2	Teippi 2
1	2,86	2,80	2,86	2,86	2,62	2,66	2,95	2,99	2,86
2	2,88	2,82	2,86	2,88	2,62	2,71	3,01	3,08	2,97
3	2,93	2,80	2,88	2,84	2,60	2,71	3,12	3,28	3,12
KA	2,89	2,81	2,87	2,86	2,61	2,69	3,03	3,11	2,98

Leveydenkin tulokset ovat seosten välillä hyvin lähellä toisiaan eikä esim. hie-
man matalampi venytyssuhde ole vaikuttanut näihin merkittävästi. Teippikohtai-
sesti leveydessä on eroja vaihtelevasti, suurimmillaan ero on seoksen 01 keski-
kohdasta mitatuissa teipeissä 0,86 mm. Suurimmat erot eri teippien leveydessä
johtuvat luultavasti paalausverkkokoneessa tapahtuvassa leikkauksessa.

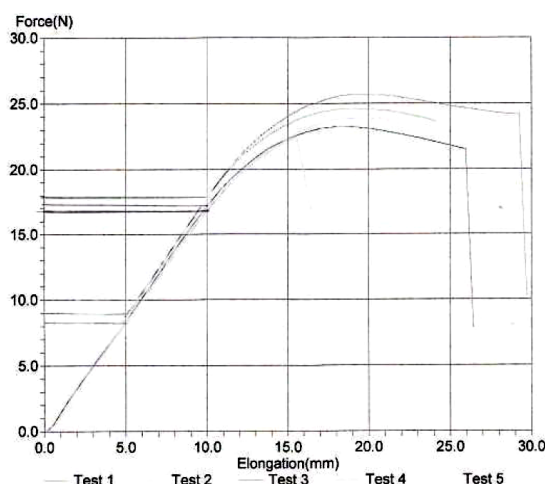
Lopulta saaduista tuloksista laskettiin keskiarvoille poikkipinta-alojen tulokset.
Taulukossa 16 on esitetty verrokkimateriaalin poikkipinta-alan tulokset.

Taulukko 16. Testattavien seosten poikkipinnat, laskettuna paksuuden ja levey-
den tulosten keskiarvoista

Seos	01			1A			2A		
	Reuna A	Keski	Reuna B	Reuna A	Keski	Reuna B	Reuna A	Keski	Reuna B
Paksuus KA (mm)	0,0280	0,0298	0,0260	0,0322	0,0272	0,0365	0,0301	0,0303	0,0247
Leveys KA (mm)	3,09	3,24	3,02	2,81	2,63	2,65	3,00	3,08	2,93
Poikkipinta- alat (mm ²)	0,086	0,097	0,078	0,090	0,072	0,097	0,091	0,093	0,073
A keskiarvo (mm ²)	0,087			0,086			0,085		

Poikkipinta-alamittauksissa esiintyy reunojen välillä reiluhkosti hajontaa. Nämä johtuvat leveyden teippikohtaisesta mittavaihtelusta, paksuusmittauksen epätarkkuudesta sekä mahdollisesta kalvon paksuusvaihtelusta.

Jäykkyyden muut arvot ovat kunkin seoksen osalta otettu kuvan viisi vetokäyrän mukaisesti, venymän arvon ollessa kaikille materiaaleille 10 mm. Myötölujuuden arvot on otettu seoksista kolmesta helpoiten havaitusta käyrästä ja ne on esitetty taulukossa 17. Jäykkyyden arvot on laskettu luvun 6.3.2 kaavan mukaan ja ne ovat esillä taulukossa 18. Taulukossa F on myötölujuus, ΔL tarkoittaa venymää, A poikkipinta-alojen keskiarvoa ja E kimmomoduulia. Kuviossa kuusi on seoksen 1A venytetyn teipin vetokäyrät ja myötövoimien laskentakohdat.



Kuvio 6. Seoksen 1A venytetyn teipin vetokäyrät

Taulukko 17. Vetokäyrästä mitatut myötölujuudet [N] seoksille

F (N)	01	1A	2A
1	18,1	18,0	18,0
2	17,5	17,3	17,0
3	16,1	16,9	15,0
KA	17,2	17,4	16,7

Taulukko 18. Testattavien seosten jäykkyydet

Seos	F (N)	ΔL (mm)	A (mm)	E (MPa)
01	17,2	10	0,087	1978,193
1A	17,4	10	0,086	2016,507
2A	16,7	10	0,085	1950,526

Kuten kalvoekstruusion havainnot antoivat olettaa, korkeimmat jäykkyyden arvot tulivat seokselle 1A. Tosin erot jäykkyydessä eivät ole tässä testissä kovin suuria. Kaikilla seoksilla venytettyjen teippien poikkipinta-alat ja myötörajan lujuudet ja venymät olivat lähellä toisiaan. Keskihajonnat vetotesteissä olivat matalat ja ne olivat lujuudelle välillä 0,826–2,287 ja venymälle välillä 0,606–1,750.

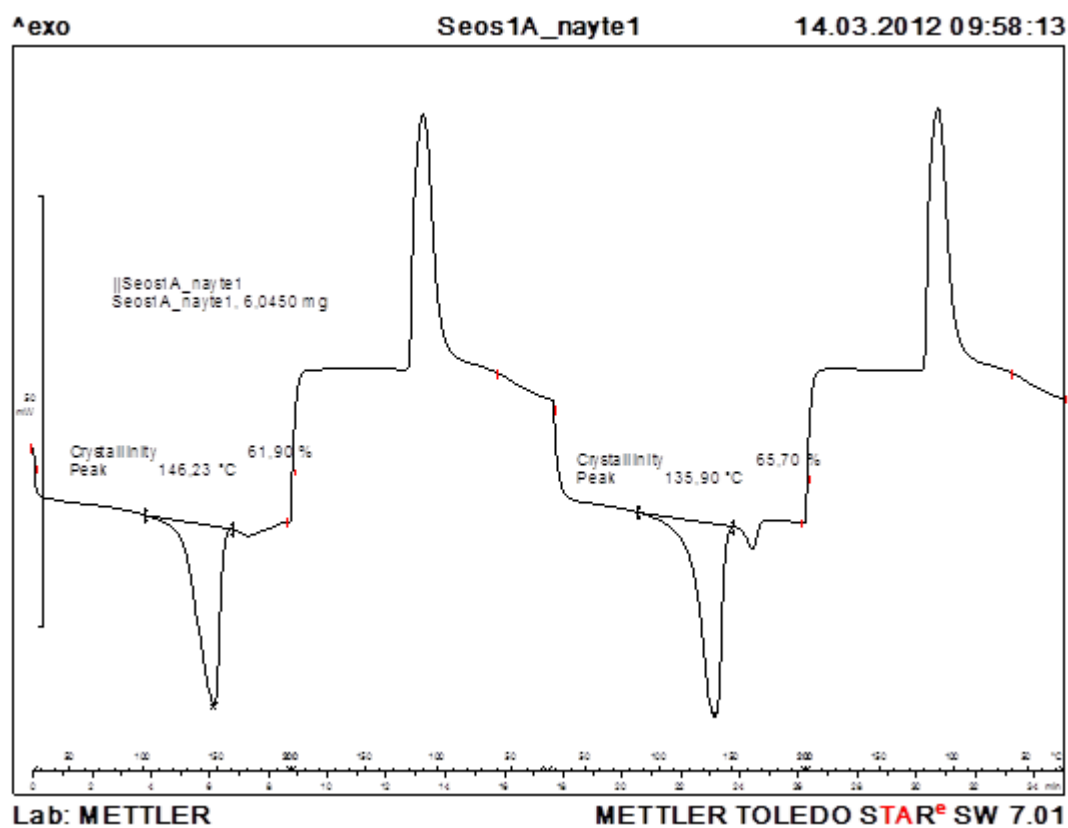
7.3.2 DSC-analyysi

DSC-analyysissä mitattiin kappaleen 6.3.3 mukaisesti kiteisyysaste ja sulamislämpö jokaisen seoksen kahdesta näytteestä. Koska kyseessä oli materiaaleja, joissa oli PE-HD:iä ja PP:ia tuli DSC-analyysin kuvaajiin kaksi sulamisperäistä ja näin ollen tuloksissa eriteltiin molemmille materiaaleille omat kiteisyysasteensa ja sulamislämpötilansa. Taulukossa 19 on eriteltynä PE-HD:n ja PP:n osuudet. Kuviossa seitsemän on esillä seoksen 1A ensimmäisen näytteen kuvaaja, jossa näkyvät sulamisperäiset sekä analyysin mittauskohdat PE-HD:lle.

Taulukko 19. Koko näytteen sekä PE-HD:n ja PP:n osuudet DSC-analyysin näytteissä

Näyte	Seos	Näyte (mg)	PE-HD (mg)	PP (mg)
1	01	8,90	7,565	0,178
2		8,10	6,885	0,162
1	1A	7,80	6,045	0,156
2		7,90	6,123	0,158
1	2A	7,40	5,920	0,148
2		8,40	6,720	0,168

PP:n osuuden ollessa näytteissä vähemmistönä, jää PP:n massat mataliksi. Tämä vastaavasti vaikuttaa PP:n analyysin luotettavuuteen, sillä näytteen koon tulisi olla suurempia (5,0 mg–15,0 mg), kuten kappaleessa 6.3.3 mainitaan.



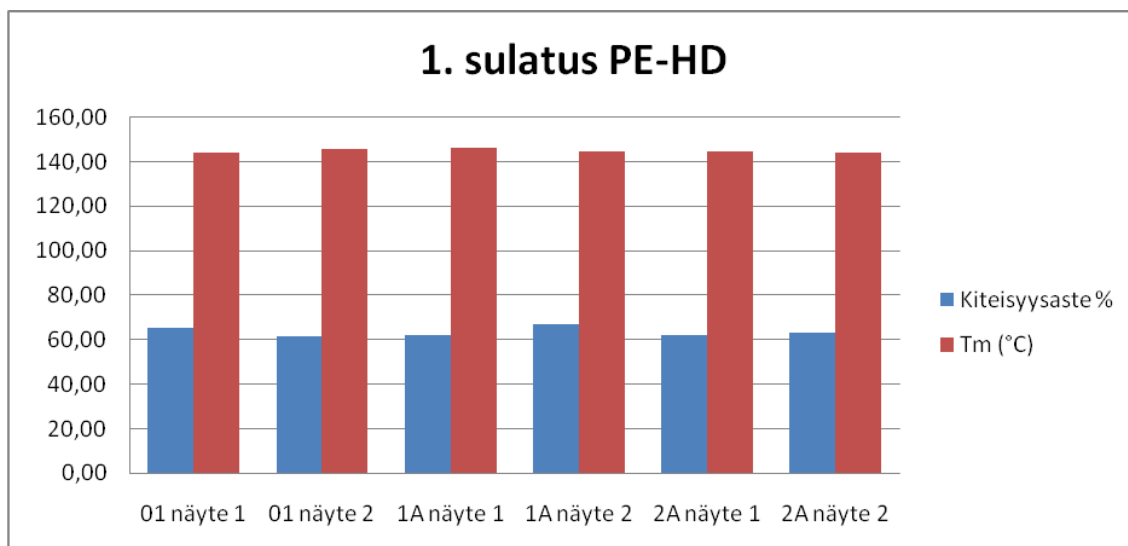
Kuvio 7. Seoksen 1A ensimmäisen näytteen DSC-analyysin kuvaaja

DSC-analyysin tulokset PE-HD:lle on taulukossa 20. Tuloksissa ensimmäisen sulatuksen arvot vastaavat lopputuotteen arvoja.

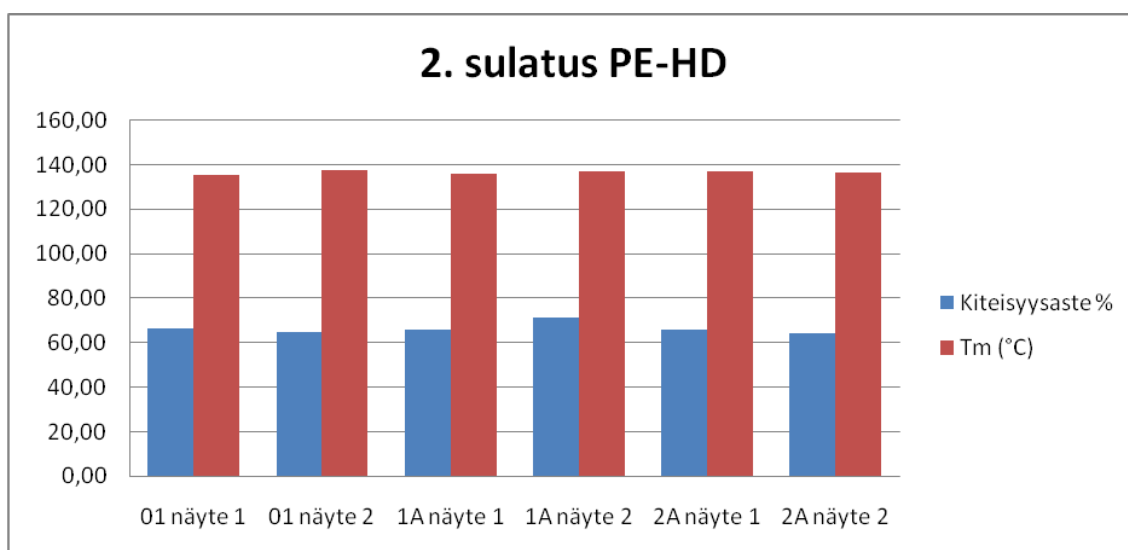
Taulukko 20. DSC-analyysin tulokset PE-HD:lle

Näyte	Seos	Massa (mg)	1. Sulatus		2. Sulatus	
			Kiteisyysaste %	T _m (°C)	Kiteisyysaste %	T _m (°C)
1	01	7,565	65,33	144,14	66,32	135,43
2		6,885	61,80	145,95	64,64	137,35
1	1A	6,045	61,90	146,23	65,70	135,90
2		6,123	67,13	144,59	71,29	137,00
1	2A	5,920	61,84	144,86	65,65	137,27
2		6,720	62,92	143,95	64,37	136,35

Tuloksista tehtiin myös kuviot, joista ilmeni visuaalisesti mitattavien arvojen erot. Nämä tulokset ovat kuvioissa kahdeksan ja yhdeksän.



Kuvio 8. PE-HD:n ensimmäinen sulatus DSC-analyysissä



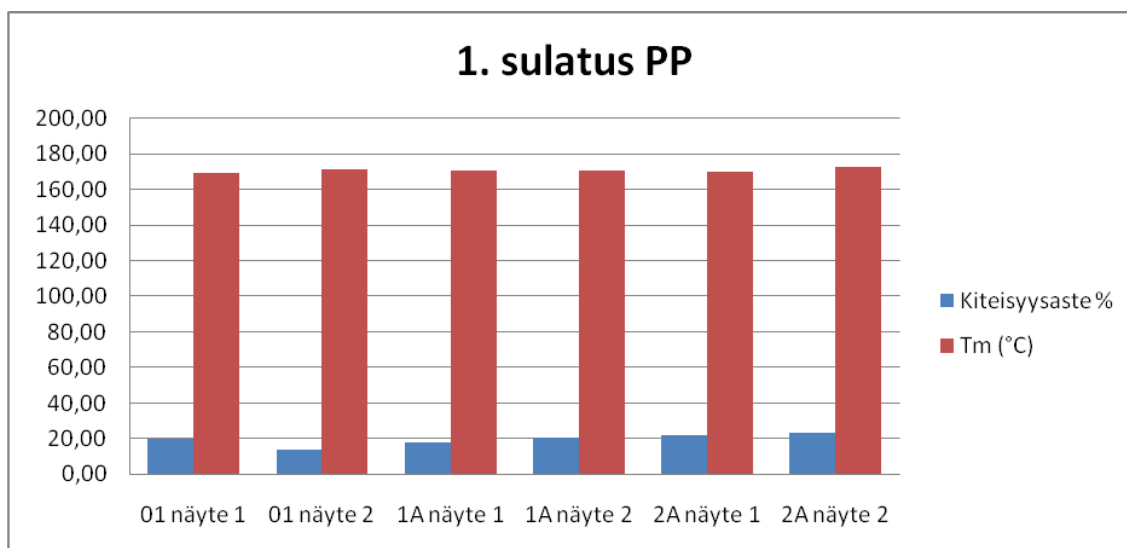
Kuvio 9. PE-HD:n toinen sulatus DSC-analyysissä

PE-HD:ssä kiteisyysasteet ja sulamislämpötilat ovat seosten kesken hyvin lähellä toisiaan, joten tällä materiaalilla ei ole havaittavissa selkeää nukleointiaineiden vaikutusta. Sulamislämpötilat pysyvät molemmissa sulatuksissa seosten välillä noin 2 °C suuruisella vaihteluvälillä. Kiteisyysasteista ainoastaan seoksen 1A toisen näytteen kiteisyysasteet on molemmilla sulatuskerroilla korkeammat kuin verrokkimateriaali 01 näytteiden kiteisyysasteet.

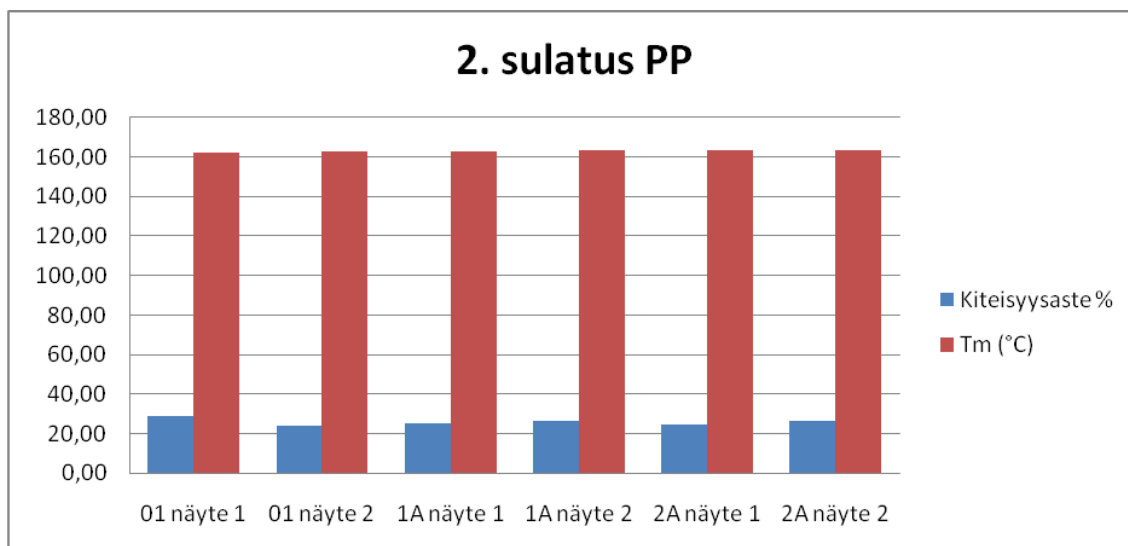
PP:n DSC-analyysin tulokset ovat nähtävillä taulukossa 22. Vastaavasti kuvi-
oissa 10 ja 11 on PP:n tuloksista tehtyt kuvaajat molemmille sulatuksille.

Taulukko 22. DSC analyysin tulokset PP:lle

Näyte	Seos	Massa (mg)	1. Sulatus		2. Sulatus	
			Kiteisyysaste %	T _m (°C)	Kiteisyysaste %	T _m (°C)
1	01	1,335	19,89	169,05	28,74	162,31
2		1,215	13,51	171,03	24,30	162,98
1	1A	1,560	18,17	170,45	25,04	162,72
2		1,580	20,30	170,70	26,64	163,29
1	2A	1,295	21,74	170,17	24,39	163,12
2		1,470	23,34	172,43	26,30	163,03



Kuvio 10. PP:n ensimmäinen sulatus DSC-analyysissä



Kuvio 11. PP:n toinen sulatus DSC-analyysissä

PP:llä ensimmäisessä sulatuksessa nukleoiduilla seoksilla on korkeammat kiteisyysasteet kuin verrokkimateriaaleilla pl. seos 1A näyte yksi. Eroa kiteisyysasteissa on korkeimmillaan n. 10 %. Sulamislämpötilat ovat myös PP:llä hyvin lähellä toisiaan, tosin ensimmäisessä sulatuksessa seoksen 2A toisella näytteellä oli n. 3,4 °C eroa seoksen 01 ensimmäiseen näytteeseen.

Toisella sulatuksella PP:ssä sulamislämpötilojen vaihtelu on noin 1 °C sisällä. Kiteisyysaste toisella sulamiskerralla on PP:ssä ollut korkein verrokkimateriaalin 01 ensimmäisellä näytteellä. Muutoin nukleoiduissa seoksissa on ollut korkeammat kiteisyysasteet, tosin erot ovat hyvin pienet ja näin ollen melko merkityksettömät.

8 Johtopäätökset

8.1 Keskeiset tulokset

Opinnäytetyön tärkeimmiksi parannuskohteiksi nähtiin lujuuden ja jäykkyyden lisääntyminen lopputuotteessa. Näitä tuloksia tarkastellessa nukleointiaineiden teho on nähtävillä eniten jäykkyyden lisääntymisessä seoksella 1A, jossa materiaalin parantunut jäykkyys oli havaittavissa kalvoekstruusiassa ja jäykkyyden mittauksessa. Tosin jäykkyyden mittauksessa ero oli alle 2 % verrokkimateriaaliin, jolloin tulosten välinen ero voi johtua myös mittausepätarkkuudesta. Lujuuden tuloksissa erot olivat suurimmaksi osaksi verrokkimateriaalin eduksi, eikä nukleointiaineilla ollut saavutettu siinä merkittäviä etuja. Ainoastaan venytyksillä 7,00 oli seoksella 2B ja venytyksellä 7,75 seoksella 4A oli paremmat suoralujuuden arvot kuin verrokkiseoksella (2,3 % ja 5,3 %).

Nukleointiaineiden hyötyjä oli kuitenkin nähtävissä kalvoekstruusiassa, jossa kalvon kirkastuminen, tasaisempi pinta sekä noussut kapasiteetti, kertoivat nukleointiaineiden vaikuttavan materiaaleissa. Etenkin noussut kapasiteetti on tärkeä asia pohdittaessa tulevaisuudessa mahdollisia nukleointiaineiden kustannusvaikutuksia. Olisi kuitenkin hyvä huomioida, että niissä seoksissa, millä kapasiteetti nousi, oli nukleointiaineen PP-kantoina eri laatua kuin paalausverkossa käytetään.

Kalvoekstruusiassa tapahtuneet muutokset olisivat antaneet olettaa, että nukleoiduissa seoksissa olisi kiteytymisessä tapahtunut merkittäviä muutoksia. Kuitenkaan DSC-analyysillä tehdyissä mittauksissa ei havaittu merkittäviä muutoksia seosten kiteisyysasteissa tai sulamislämpötiloissa.

Tutkimuksen tuloksista on kerätty taulukko nukleointiaineittain, josta ilmenee nukleointiaineiden mahdolliset hyödyt tai haitat verrattuna verrokkimateriaaliin sekä yleisesti. Tämä taulukko on työn liitteenä nro 2.

8.2 Tulosten luotettavuus

Koeajojen aikana tehtyjä havaintoja voidaan pitää luotettavina erojen selkeyden vuoksi. Kuitenkin koeajojen yhteydessä tehdyissä testeissä tulosten hajonta vie niiltä luotettavuutta, mutta niistä näkee jo suuntaa antavasti nukleointiaineiden ja niiden eri pitoisuuksien vaikutukset materiaaleihin.

Ammattikorkeakoululla tehdyistä testeistä luotettavimpina voisi pitää DSC-analyysiä. Tosin DSC-analyysissä tulisi miettiä näytteissä PP:n matalan osuuden vaikutusta PP:n tulosten luotettavuuteen. Muutoin DSC-analyysi onnistui hyvin ja näytteen tekemiseen löytyi helppo keino hankalasta näytemateriaalista huolimatta.

Poikkipinta-alojen mittauksessa leveys oli helppo mitata selkeästi havaittavien reunojen ja tasaisesti tapahtuneen venytyksen vuoksi. Paksuusmittauksen tuloksia olisi kuitenkin syytä tarkastella varauksella. Tämä johtuu kalvon mahdollisesta paksuusvaihtelusta sekä näytteen leikkauksessa tapahtuva mahdollinen leikkauspinnan epätarkkuuteen johtava typistymisestä/leventymisestä.

8.3 Uudet tutkimuskohteet

Uusiksi tutkimuskohteiksi voisi tämän työn testien lisäksi ottaa jälkikutistumisen ja saumautuvuuden testaamisen. Jälkikutistumaa testattaessa on tosin huomiotava, että paalausverkkorullaan leveyssuunnassa vaikuttava kapeneminen johtuu kuteen kutistumisesta. Kudeteipit taas venytetään matalammilla venytyssuhteilla kuin loimiteipit, joten testiä varten pitäisi joko valmistaa testattavista seoksista kudekalvoa, jolloin tulokset olisivat relevantteja lopputuotteeseen nähden.

Mahdollisissa jatkotutkimuksissa tulisi saumautuvuuden kannalta miettiä, kuinka saumasta saisi valmistettua näytteet testeihin, joista haettaisiin eroja. Lisäksi voisi miettiä, minkälaiset testitulokset olisivat saumautuvuutta vertailtaessa relevantteja.

Saumaa voisi mahdollisesti mitata vetotesteillä, joilla saataisiin selville lujuuseroja, kuten myös DSC-analyysillä, josta näkisi saumautuvuuteen vaikuttavien kiteisyysasteiden erot.

Koska nukleointiaineiden hyötyjä paalausverkoissa ei tässä tutkimuksessa tullut vielä kovin hyvin ilmi, voisi jatkotutkimukseksi harkita lisävetotestien tekemisen parhaiten pärjänneille seoksille. Tällöin saataisiin mahdollisesti testausten hiontaa pienennettyä ja erot tulisivat selkeämmiksi.

Kalvoekstruusion kapasiteetin kasvu nukleointiaineilla antaisi lisää aihetta tutkia näiden nukleointiaineiden vaikutuksista tuotantoprosessiin. On kuitenkin huomioitava, että niissä seoksissa, joilla ekstruusion kapasiteetti kasvoi, kantoaineena oleva PP oli erityyppistä kuin paalausverkon normaali PP.

8.4 Työn merkittävyys ja hyöty

Vaikkakin työn tulokset eivät olleet yhtä rohkaisevia kuin aikaisemmin testatulla paalauslangalla, on työstä kuitenkin hyötyä jatkotutkimuksia ajatellen. Työssä tehtyjä testejä voi hyvinkin käyttää jatkotutkimuksissa aiheesta, mutta myös esim. benchmarkattaessa kilpailijoiden verkkoja. Lisäksi tutkimus antaa jo näillä tuloksilla jonkinlaista kuvaa eri nukleointiaineiden vaikutuksesta käytettyihin seoksiin, mikä voi olla tulevaisuudessa apuna esim. valittaessa nukleointiaineiden pitoisuuksia mahdollisissa lisätutkimuksissa.

8.5 Oma oppiminen

Opinnäytetyön aihetta ei voi pitää helpoimpana insinööriopiskelijalle. Opinnäytetyötä varten piti ymmärtää muovimateriaalin sisäistä käyttäytymistä tarkemmin, mitä opintojen aikana on tullut esille. Lisäksi opinnäytetyön aihe, nukleointiaineet, oli varsin tuntematon minulle ennen opinnäytetyötä. Opinnäytetyön tekeminen on näin ollen opettanut minulle melko hyvin lisää muoveista ja aihekin oli kiinnostava kun sen sai sisäistettyä.

Opinnäytetyössä tekemäni testit olivat minulle suurimmaksi osaksi tuttuja en-tuudestaan, mutta työtä tehdessä opin reilusti lisää kyseisten testien suorittami-sesta ja etenkin testitulosten tulkitsemisesta.

Aineistoa opinnäytetyötä varten löytyi hyvin ja suurimmalta osin lähteet olivat sen verran tuoreita, että niiden tietoja voidaan pitää hyväksyttävänä. Aineistojen pääasiallinen englanninkielisyyskään ei tuottanut kohdallani ongelmia, opintojen laajan teknisen sanaston opiskelun ansiosta. Osa lähteistä oli materiaaalintoimit-tajien omia tuotoksia, joten niistä näkyi jossakin määrin lievä mainoksellisuus. Muutoin lähdeaineisto on esim. tutkimuslaitosten julkaisuja ja näin ollen niihin voi suhtautua puolueettomana.

Opinnäytetyön tekeminen havainnollisti itselleni hyvin ja monipuolisesti tuoteke-hitysprojehtin periaatteita. Työhön kuului testailujen lisäksi palavereja yhdessä toimeksiantajan kanssa, joissa mietittiin mm. suoritettavia testejä sekä koeajo-jen suunnitelmia. Työn aikana pystyin myös havainnoimaan, kuinka tärkeää olisi aikatauluttaa huolellisesti tämän laajuisen projektin suorittaminen. Kaiken kaik-kiaan olen kuitenkin tyytyväinen opinnäytetyöni tulokseen ja työskentelyyni opinnäytetyössä.

Lähteet

ASM International. 2003. Characterization and failure analysis of plastics.

Yhdysvallat.

Cornelia, V. 2000. Handbook of polyolefins (2nd edition). Yhdysvallat. New York:

Marcel Decker.

Fairgrieve, S. 2005. Nucleating agents. Iso-Britannia: Smithers Rapra.

Dotson, D. 2011. A novel nucleating agent for polyethylene.

Milliken & Company.

Hyttinen, K. 2011. Verkkolinja kuva. Sähköposti vastaanotettu 10.11.2011

Hyttinen, K, 2011. Tulokset ensimmäisten koeajojen testeistä. Sähköposti vastaanotettu 25.11.2011

Penttinen, V. 2006. Paalausverkon laadullinen kehittäminen. Pohjois-Karjalan ammattikorkeakoulu.

Piippo. 2011. Piippo esitelmä. Sähköposti vastaanotettu 7.12.2011

Piippo. 2011. Kuva paalausverkosta.

http://www.piippo.fi/files/4313/2377/3791/Baler_twines_and_net_wrap.pdf. 2.2.2012

Seppälä, J. 2005. Polymeeriteknologian perusteet. Helsinki: Hakapaino.

Xu, L., Xu, K., Dehong, C., Zheng, Q., Liu, F., Chen, M. 2009. Thermal behaviour of isotactic polypropylene in different content of β -nucleating agent. Unkari: Budabest

Zhiyong, W., Wanxi, Z., Guangyi, C., Jicai, L., Shu, Y., Pei, W., Lian L. 2010 Journal of Thermal Analysis & Calorimetry.

Zwifel, H. 2005. Plastic additives handbook 5th edition. Munich: Hanser Publisher

Liitteet

1. Ensimmäisten koeajojen suunnitelma
2. Johtopäätökset tuloksista

KOE-AJOT YDINTÄJILLÄ (linja 1 ja kone 18) 02-03.11.2011
01112011

KALVONA H9L1 2 x 80 x 700mm 4,0% UV KAIKISSA KOEAJOISSA

1) HDPE +PP + muut peruslisä-aineet + C (4% masterbatch. 0,2% pitoisuudella)

SEOS NRO 1A: 150KG AJO 0,2% PITOISUUDELLA →TEHTÄVÄ PP 22,5
KG + C 7,5kg

HDPE
PP
UV
ANTISTAATTI
ANTIOKSIDANTTI
PROSESSILISÄ-AINE

2) HDPE +PP + muut peruslisä-aineet + A (2% masterbatch. 0,05 ja 0,1 pitoisuuksilla)

SEOS NRO 2A: 150KG AJO 0,05 PITOISUUDELLA →TEHTÄVÄ PP 22,5
KG + A 3,75kg

HDPE
PP
UV
ANTISTAATTI
ANTIOKSIDANTTI
PROSESSILISÄ-AINE

SEOS NRO 2B: 150KG AJO 0,1% PITOISUUDELLA →TEHTÄVÄ PP 22,5
KG + A 7,5 kg

HDPE
PP
UV
ANTISTAATTI
ANTIOKSIDANTTI
PROSESSILISÄ-AINE

3) HDPE + PP + muut peruslisä-aineet + B (2% masterbatch. 0,05 ja 0,1 pitoisuuksilla)

SEOS NRO 4A: 150KG AJO 0,05% PITOISUUDELLA →TEHTÄVÄ PP
22,5kg + B 3,75kg

HDPE
PP
UV
ANTISTAATTI
ANTIOKSIDANTTI
PROSESSILISÄ-AINE

SEOS NRO 4B: 150KG AJO 0,1% PITOISUUDELLA →TEHTÄVÄ PP
22,5kg + B 7,5kg

HDPE
PP
UV
ANTISTAATTI
ANTIOKSIDANTTI
PROSESSILISÄ-AINE

MUUTA:

- Kalvonajo työnjohto vastaavana. Aloitus n. klo 8 – 9. Yhden koeajon kesto n. 1,5h.
- Seokset valmiina numeroituna puhalluslinjalla 1
- Verkkokoneista kone 15 otetaan testiajoon. Vastaavana Kunnossapito.
- Labratulokset Laborantti
- Taltiointi Teemu

Nukleointiaine		C	A	B
Valmistaja lupaa		+Tuottavuus	+ Kutistuma	+ Jäykkyys
		+ Tuotteen laatu	+ Ominaisuuksien samankaltaisuus, saumautuvuus	
Omat tulokset	Kalvolinja	++ kapasiteetti	++ kapasiteetti	± kapasiteetti
		kalvo sileämpi, tanakampi	kalvo sileä	kalvo tasainen
	Verkkolinja	- öljy	- öljy	-- öljy
			heikompi	heikompi
	Lopputuote	Lujuus	Parani hieman	Hieman heikompi
		Jäykkyys	Kiteisyysaste hieman suurempi	ei mitattu
		DSC		ei mitattu
	Muuta	- Kantoaine Teldene	+ Kaupallinen seos	± Kantoaine Borealis